

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт Химии СПбГУ

Кафедра химической термодинамики и кинетики

Направление подготовки Фундаментальная и прикладная химия

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Фотокаталитическая активность слоистых оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = K, Rb; Ln = La, Nd$) в реакции выделения водорода из водно-спиртовых растворов

Студент 5-го курса

Фатеев С. А..

Уровень/ступень образования:

специалитет

Заведующий кафедрой:

д.х.н., проф. Тойка А. М.

Научный руководитель:

к.х.н., доц. Родионов И. А.

Санкт-Петербург

2017

Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ.....	3
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
2.1. ФОТОКАТАЛИЗ	5
2.1.1. Гетерогенный фотокатализ.....	5
2.1.2. Факторы, влияющие на фотокаталитическую активность.....	6
2.2. СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ ОКСИДЫ	9
2.2.1. Структура перовскитоподобных оксидов.....	9
2.2.2. Структура слоистых оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$	11
2.2.3. Химические свойства: процессы гидратации и интеркаляции	13
2.2.4. Фотокаталитическая активность $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$	15
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	18
3.1. СИНТЕЗ $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$	18
3.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ $Rb_2Ln_2Ti_3O_{10}$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	20
3.3. ГИДРАТАЦИЯ $Rb_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ВО ВЛАЖНОЙ АТМОСФЕРЕ.....	22
3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ	22
3.4.1. Порошковая рентгеновская дифракция	22
3.4.2. Термогравиметрический анализ	23
3.4.2.1 Методика обработки данных ТГ.....	24
3.4.3. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ	26
3.4.4. Спектроскопия диффузного отражения.....	26
3.4.5. Определение фотокаталитической активности.....	27
3.4.5.1 Оборудование и методика измерения	27
3.4.5.2 Приготовление суспензии.....	29
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	31
4.1. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ И ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ	31
4.2. ГИДРАТИРОВАННЫЕ ФАЗЫ $A_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot nH_2O$	36
4.3. СТРУКТУРА ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ И ИХ ГИДРАТИРОВАННЫХ ФОРМ	38
4.4. СТАБИЛЬНОСТЬ ИСХОДНЫХ ОКСИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. ГИДРАТИРОВАННО-ПРОТОНИРОВАННЫЕ ФАЗЫ $H_xRb_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot nH_2O$	40
4.4.1. Идентификация фаз, полученных протонированием $Rb_2Nd_2Ti_3O_{10}$	40
4.4.2. Выделение чистых замещённых фаз $HRnTO$ и описание их структуры.....	42
4.4.3. Термогравиметрический анализ протонированных оксидов	44
4.4.4. Уточнение состава методом рентгеновского микроанализа	49
4.5. СТРУКТУРА И СОСТАВ ОСНОВНЫХ ГИДРАТИРОВАННО-ПРОТОНИРОВАННЫХ ФАЗ.....	49
4.6. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ	51
4.6.1. Фотокаталитическая активность исходных соединений.....	51
4.6.2. Фотокаталитическая активность протонированных слоистых оксидов	54
4.6.3. Анализ свойств, влияющих на фотокаталитическую активность $Rb_2Ln_2Ti_3O_{10}$	57
4.6.4. Изменение фотокаталитической активности $Rb_2La_2Ti_3O_{10}$ в ряду низших алифатических спиртов	60
4.7. Выводы	62
5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	64

1. Введение

По мере истощения месторождений нефти и газа человечество вынуждено искать альтернативные виды топлива. Наиболее перспективными среди которых на сегодняшний день являются биотопливо (в т. ч. биоспирты) и водород. Первое может быть легко получено из биомассы, однако обладает относительно низким теплосодержанием. Получение водорода, напротив, обладающего высокой энергоёмкостью, является весьма энергозатратным процессом. Решить обе этих проблемы возможно путем фотокаталитической конверсии биотоплива в водород [1, 2]. В отличие от других методов конверсии биоспиртов в водород, применение для этого процесса фотокатализа не требует внешних энергетических затрат, а напротив позволяет запастись некоторую долю энергии солнечного света.

Одними из наиболее перспективных фотокатализаторов является семейство слоистых перовскитоподобных оксидов, обладающих такими важными для применяемых в солнечной энергетике материалов физико-химическими свойствами, как высокая степень кристалличности, низкая концентрация объёмных и поверхностных дефектов, высокая поляризуемость. Слоистые перовскитоподобные оксиды, обладают также способностью к интеркаляции молекул и ионному обмену. Многие работы [3, 4] свидетельствуют о возможности фотоокисления интеркалированной воды в межслоевом пространстве этих оксидов. Так, для ряда трёхслойных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A – катион щелочного металла, Ln – лантаноид) прослеживается явная закономерность повышения скорости фотоиндуцированного разложения воды при увеличении размера межслоевого щелочного катиона и соответственно интеркалирующей способности оксида [5]. Именно поэтому соединения $Rb_2La_2Ti_3O_{10}$ и $Rb_2Nd_2Ti_3O_{10}$ были выбраны основными объектами данного исследования.

В **цели** настоящей работы входило: получение нового слоистого оксида $Rb_2Nd_2Ti_3O_{10}$ и его характеристика, изучение фотоиндуцированной генерации водорода из водно-спиртовых суспензий оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = K, Rb$; $Ln = La, Nd$) в ряду алифатических спиртов и исследование физико-химических свойств указанных соединений, влияющих на их фотокаталитическую активность.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка методики твердофазного синтеза нового слоистого оксида $\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и определение оптимальных условий синтеза для других оксидов.
2. Изучение устойчивости слоистых оксидов $\text{Rb}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в водных растворах и изучение фазовых превращений в ходе их гидратации и катионного замещения (протонирования).
3. Определение элементного и фазового состава полученных замещённых фаз.
4. Изучение свойств, влияющих на фотокаталитическую активность исходных и замещённых перовскитоподобных оксидов: степени гидратации, ширины запрещенной зоны, морфологии частиц.
5. Определение фотокаталитической активности исходных оксидов $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и их гидратированно-протонированных форм в реакции выделения водорода из водных растворов биоспиртов.

2. Литературный обзор

2.1. Фотокатализ

Согласно определению, данному В. Н. Пармоном, «Фотокатализ – изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света или в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и обеспечивают химические превращения участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий. [6,7]

Наибольшую практическую значимость имеют фотокаталитические системы, применимые для аккумуляции солнечной энергии, то есть позволяющие преобразовывать энергию фотонов солнечного света в энергию продуктов реакции. Особое значение имеет процесс каталитического фотоллиза воды, позволяющий в перспективе получить практически неисчерпаемый источник энергии. Процесс эффективного фотокаталитического разложения воды на водород и кислород был впервые реализован на поверхности оксида титана в 1972 году [8]. С тех пор, с каждым годом всё больше работ посвящается поиску новых более эффективных твердофазных фотокатализаторов.

2.1.1. Гетерогенный фотокатализ

Суть гетерогенного фотокатализа состоит в том, что в объёме твердого тела (фотокатализатора), приведённого в контакт с жидкостью или газом, при поглощении света происходит возбуждение реакционноспособных носителей заряда, которые разделяются и мигрируют к границе раздела, где принимают участие в химических реакциях с другими компонентами гетерогенной системы (жидкости, газа).

Кванты света при этом являются такими же участниками реакции, как и другие химические реагенты, а катализатором, сохраняющим свой состав неизменным, служит поглощающая свет и обеспечивающая передачу энергии возбуждения реагентам твёрдая фаза или система (композиция) таких фаз.

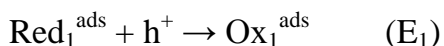
Хотя генерация экситонов вследствие поглощения квантов электромагнитного излучения подходящей энергии возможна для всех твердых тел, однако для эффективного разделения генерированной пары носителей заряда необходимо

присутствие в электронной структуре вещества катализатора запрещённой зоны. С точки зрения зонной теории такие вещества являются полупроводниками [9]. Во избежание терминологических противоречий при обсуждении фотокаталитических свойств материалов различия полупроводник-диэлектрик обычно не проводят, называя даже материалы с шириной запрещённой зоны больше 4 эВ полупроводниками.

Другим важным терминологическим вопросом является определение гетерогенных фотокаталитических реакций. В некоторых работах [10] к ним причисляют только реакции, протекание которых также термодинамически разрешено в темновых условиях, а процессы, протекающие только на свету, называют фотолизом или фотоэлектролизом. Однако в большинстве случаев, ввиду сходных механизмов протекания процессов первого и второго типов, термином «фотокаталитические реакции» объединяют все фотоиндуцируемые процессы, катализируемые веществами-фотокатализаторами.

2.1.2. Факторы, влияющие на фотокаталитическую активность

Если генерированные светом в объёме полупроводника неравновесные носители заряда не претерпевают рекомбинацию, то они мигрируют к границе раздела, где могут принимать участие в окислении или восстановлении адсорбированных молекул:



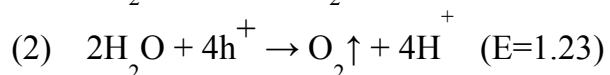
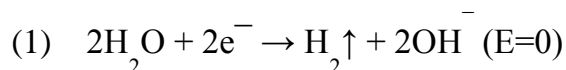
где E_1 , E_2 – восстановительные потенциалы полуреакций. Необходимым условием возможности протекания таких реакций является расположение потенциалов в пределах границ запрещённой зоны фотокатализатора, т. е. :

$$E_1 < E_C$$

$$E_2 > E_h$$

где E_C , E_h – энергии дна зоны проводимости и потолка валентной зоны соответственно. Эти условия накладывают основное ограничение на выбор новых фотокатализаторов, поскольку они определяют минимальное значение ширины запрещённой зоны, которая характеризует его спектральный диапазон применимости.

Например, для разложения воды, согласно полуреакциям:



подходят лишь полупроводники, обладающие шириной запрещённой зоны (E_g) больше 1.23 эВ. Дополнительной проблемой является электрохимическое перенапряжение, характерное для протекания многих окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. Особенно высокое перенапряжение характерно для реакции выделения кислорода [11]. В случае разложения воды, это приводит к необходимости использовать полупроводники с ещё большей шириной запрещённой зоны. Однако поглощения видимого света (400-700 нм) в полупроводнике возможно лишь при условии $E_g < 3.0\text{эВ}$. Фотокализаторы имеющие большие значения ширины запрещённой зоны могут поглощать лишь УФ свет и, следовательно, не могут эффективно применяться для использования энергии солнечного света, содержащего лишь 4% УФ.

Однако, большинство из наиболее эффективных на нынешнее время фотокатализаторов имеют значения $E_g > 3.0\text{эВ}$. Главным образом это оксидные полупроводники [12, 13], самым популярным из которых является оксид титана, используемый в качестве негласного стандарта для оценки эффективности прочих фотокатализаторов.

Широкое использование оксидных фотокатализаторов в основном связано с такими свойствами оксидов как: стабильность в водных растворах, наличие кислотно-основных центров на поверхности и легкость модификации электронных свойств с помощью легирования [14]. Последнее позволяет оптимизировать положение дна и потолка запрещённой зоны относительно потенциалов реагентов в растворе.

Другим важнейшим параметром, определяющим активность гетерогенного фотокатализатора, является удельная площадь поверхности. Как и в случае обычного гетерогенного катализа её увеличение способствует увеличению скорости реакций. Максимизация удельной поверхности является одной из основных задач при разработке метода синтеза фотокатализатора [15]. Особенно перспективно с точки зрения увеличения удельной поверхности применение слоистых веществ, способных к частичной эксфолиации [16]. Такими свойствами, в частности, обладают и соединения, рассматриваемые в данной работе.

Фактором, способным значительно увеличить фотокаталитическую активность является модификация поверхности фотокатализатора [12, 13]. Часто для этого используют наночастицы металлов или полупроводников, на поверхности которых реакции выделения водорода и кислорода протекают с большей скоростью при том же потенциале носителей. Таким образом на поверхности создают центры раздельного протекания окислительной и восстановительной полуреакций, что дополнительно препятствует протеканию обратной реакции или рекомбинации.

Кроме модификации состава и свойств самого фотокатализатора для увеличения активности возможно изменять состав раствора. Это можно делать как с помощью введения нейтральных, т. е. не участвующих в фотокаталитическом процессе компонентов, так и вводя добавки, обладающие окислительно-восстановительной активностью. Присутствие в растворе более чем одного реагента, способного участвовать в реакции с носителями определённого типа, будет приводить к одновременному протеканию на поверхности катализатора двух ОВР. Однако реакция с большим по модулю значением разности восстановительного потенциала и соответствующей зоны будет протекать быстрее.

В случае разложения воды, ввиду сложности обеспечения одновременно высокой активности катализатора в реакциях выделения водорода и кислорода, часто в состав раствора вводятся так называемые жертвенные реагенты [9]. Если целевым процессом является выделение водорода, то в качестве жертвенных реагентов используют легко окисляемые органические вещества, такие как спирты и углеводы.

Такой способ увеличения скорости выделения водорода был применён для исследования каталитической активности соединений в данной работе. Процессы, протекающие при этом, показаны на рис.1 (на примере этанола).

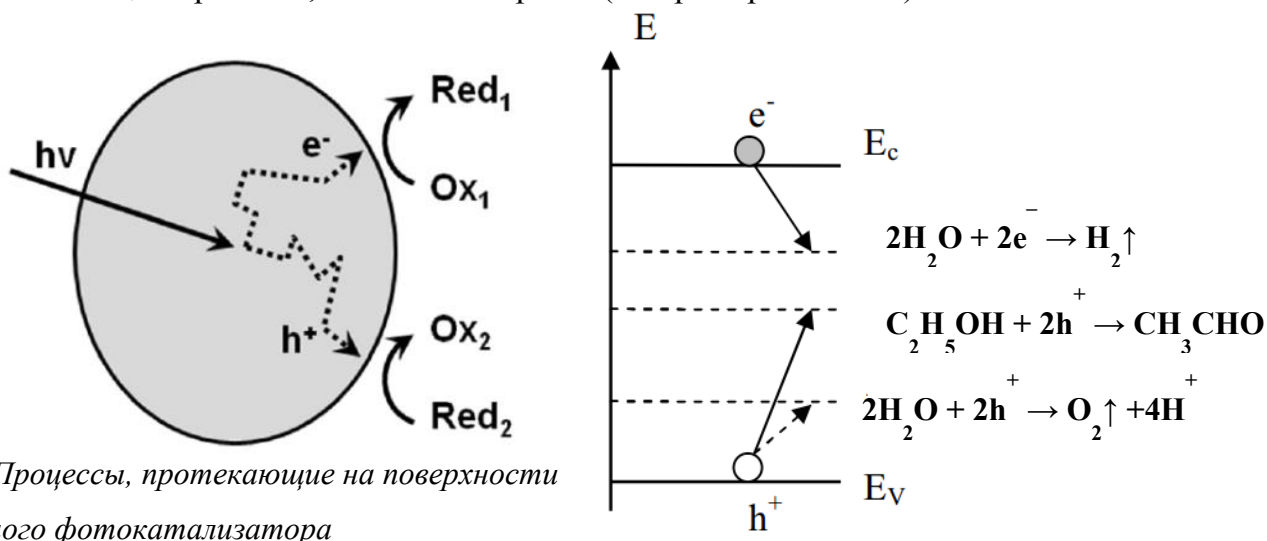


Рисунок 1 Процессы, протекающие на поверхности гетерогенного фотокатализатора

Несмотря на все возможные приёмы модификации свойств фотокатализатора и состава раствора, первостепенным значением обладают факторы, определяющие эффективность генерации и динамику гибели возбуждённых электронов и дырок в полупроводнике. Эффективность генерации при данной ширине запрещённой зоны в значительной степени зависит от диэлектрической проницаемости материала. Гибель носителей происходит из-за рекомбинации на дефектах структуры, значительная концентрация которых характерна для аморфных и низкосимметричных фаз [17]. Поэтому, как правило, стремятся к использованию фаз, обладающих высокосимметричной жёсткой каркасной структурой и одновременно высокой диэлектрической проницаемостью. Уникальным классом соединений, сочетающих оба этих свойства, являются перовскитоподобные оксиды [18].

2.2. Слоистые перовскитоподобные оксиды

2.2.1. Структура перовскитоподобных оксидов

Идеальная структура перовскита (рис. 2) включает одну формульную единицу ABX_3 , и представляет собой кубическую плотнейшую упаковку из катионов А и анионов X. Катионы В при этом занимают октаэдрические пустоты, располагаясь в центре правильных октаэдров, образованных шестью атомами X. Таким образом, структуру перовскита можно представить также в виде сети октаэдров BX_6 , соединённых вершинами, в пустотах между которыми располагаются катионы А. При таком расположении катионы А и В оказываются максимально удалёнными друг от друга, находясь в 6 и 12 координированном состояниях соответственно. Примером идеальной кубической структуры при н. у. является $SrTiO_3$ с параметром $a = 3.905 \text{ \AA}$ и пространственной группой симметрии $Pm\bar{3}m$.

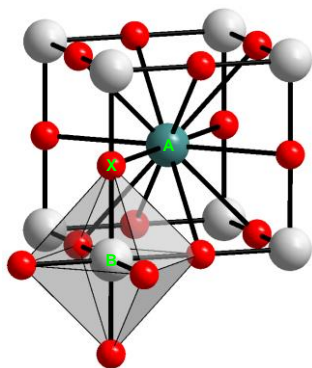


Рисунок 2 Структура перовскита

В слоистых перовскитах трёхмерный каркас из связанных вершинами октаэдров оказывается расщеплён на отдельные слои, в рамках каждого из которых структура перовскита сохраняется. Между отдельными перовскитными слоями, толщиной в n кислородных октаэдров, располагаются блоки другой структуры. Часто классификацию слоистых перовскитов проводят по числу кислородных октаэдров n , располагающихся между двумя слоями другой структуры. Таким образом различают одно-, двух-, трех- и более слойные перовскиты, при этом для $n=\infty$ получается решетка обычного перовскита (рис. 3).

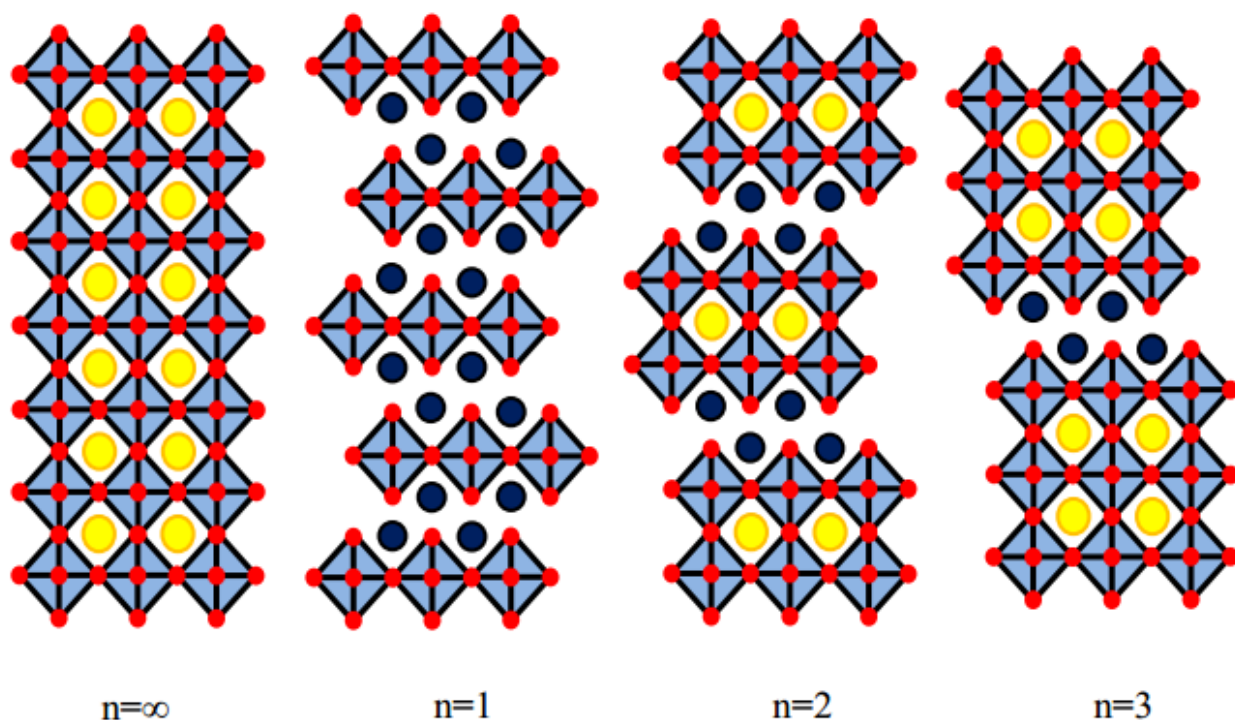


Рисунок 3 Классификация слоистых перовскитов по числу слоёв связанных октаэдров

В соответствии со структурным типом организации катионов в межслоевом пространстве выделяют три основных класса перовскитоподобных слоистых оксидов [19]: фазы Диона-Якобсона, Раддлесдена-Поппера и Ауривилиуса (рис 4).

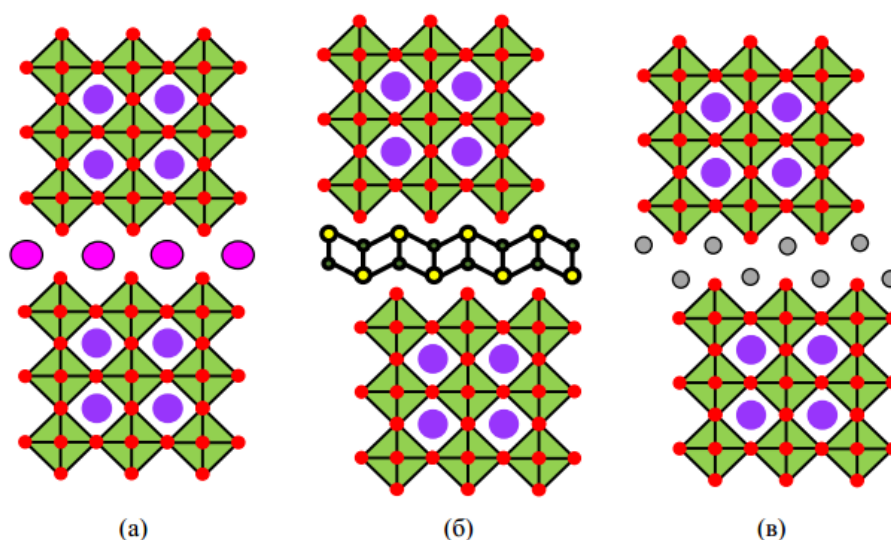


Рисунок 4 Структура основных типов слоистых перовскитоподобных оксидов: (а) фазы Диона-Якобсона, (б) Ауривиллиуса, (в) Раддлесдена-Поппера

Общую формулу фаз Диона-Якобсона обычно записывают в виде $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, где A' – катион щелочного металла, A – щелочноземельный или редкоземельный элемент, B – переходный элемент (тантал, ниобий, титан). [20]

Структура и состав фаз Ауривиллиуса наилучшим образом описывается общей формулой $(Bi_2O_2)A_{n-1}B_nO_{3n+1}$. Эти соединения характеризуются чередованием перовскитных слоёв со слоями структуры флюорита, сложенными висмут-кислородными катионами $Bi_2O_2^{2+}$. [21]

Фазы Раддлесдена-Поппера характеризуются общей формулой $(AO)(ABO_3)_n$ или $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ [22, 23]. В структуре этих соединений имеет место чередование перовскитных слоев с блоками, имеющими структурный тип каменной соли. Типичными представителями семейства фаз Раддлесдена-Поппера являются трёхслойные титанаты состава $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ [24], свойства которых исследовались в данной работе.

2.2.2. Структура слоистых оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

В структуре соединений $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ наблюдается чередование перовскитных слоёв толщиной в 3 титан-кислородных октаэдра со слоями ионов щелочных металлов A^+ ($A = Li, Na, K, Rb$) со структурой каменной соли (рис. 4). Катионы лантаноидов ($Ln = La, Nd$) находятся в 12-координированных позициях в центре перовскитной структуры, при этом перовскитные слои $Ln_2Ti_3O_{10}$ смещены относительно друг друга

на $\frac{1}{2}$ вдоль направления (110). Таким образом, данная структура имеет пространственную группу $I4/mmm$.

Наиболее подробно исследованными представителями данного семейства слоистых перовскитов являются оксиды $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Структура этих соединений достоверно определена, в том числе с использованием таких точных методов как просвечивающая электронная микроскопия. В силу изоморфности для соединений $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ весьма удобно проследивать влияние изменения химического состава на структуру. Так, сравнивая известные структурные параметры (табл. 1) содержащих различные катионы оксидов $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ можно выделить две основные тенденции:

1) С увеличением размера щелочного катиона происходит увеличение значения параметра c , перпендикулярного плоскостям перовскитных слоёв. Иначе говоря, более крупные межслоевые катионы A^+ способствуют увеличению межплоскостного расстояния.

2) При замене лантана на неодим происходит незначительное сжатие элементарной ячейки, что также согласуется с величинами ионных радиусов этих элементов ($R_{\text{La}} = 1.03 \text{ \AA} > R_{\text{Nd}} = 0.97 \text{ \AA}$).

Таблица 1 Структурные параметры $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

соединение	Параметр (нм)		ссылка
	$a = b$	c	
$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	0.38	2.66	[25]
$\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	0.38	2.84	[27]
$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	0.38	2.86	[26]
$\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	0.38	2.96	[28]
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	0.39	2.98	[25]
$\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	0.39	3.05	[29]

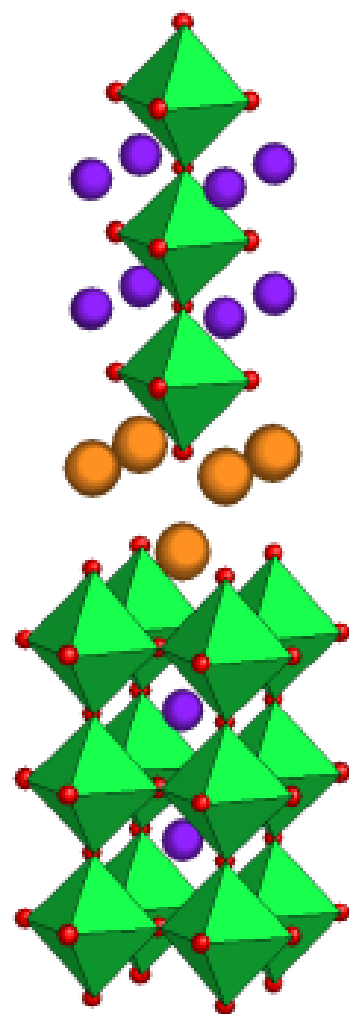


Рисунок 5 Структура $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

2.2.3. Химические свойства: процессы гидратации и интеркаляции

Для соединений $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ характерна достаточно высокая подвижность межслоевых катионов A^+ . Это обуславливает склонность этих соединений к реакциям ионного обмена, а также возможность внедрения нейтральных молекул в пространство между перовскитными слоями [30, 31, 32].

Процессы ионного обмена можно разделить на 2 типа: замещение двух катионов A^+ на двухзарядный ион M^{2+} (рис. 6) и замещение на эквивалентные однозарядные катионы обычно меньшего размера (рис.7).

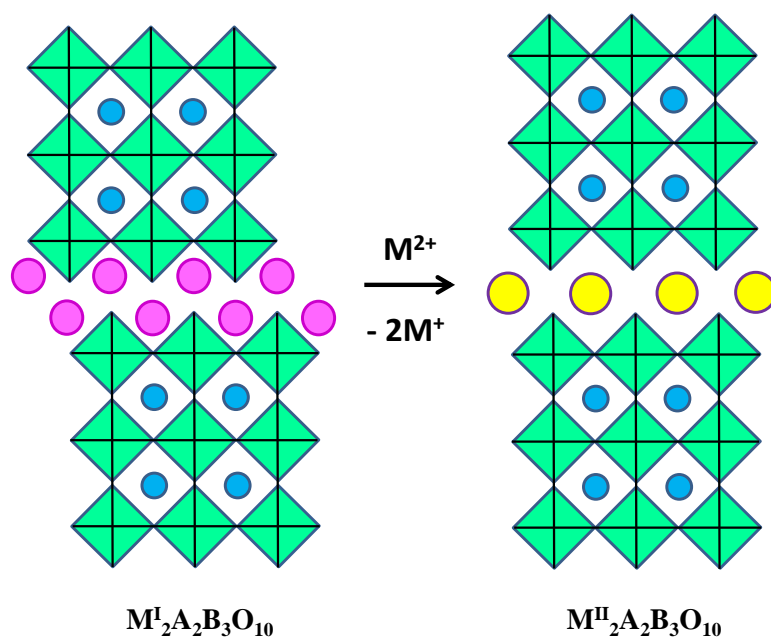


Рисунок 6 Ионный обмен $2A^+ \rightarrow M^{2+}$ в фазах Раддлесдена-Поппера

Реакция ионного обмена катионов щелочного металла на протоны (рис. 7) имеет особенно большое практическое значение, поскольку она определяет поведение слоистых оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ в водной среде.

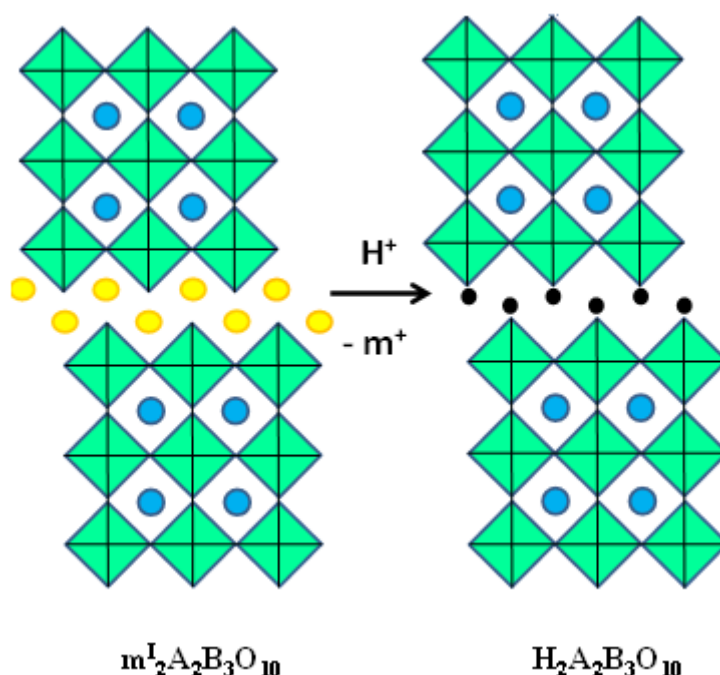


Рисунок 7 Ионный обмен на однозарядные катионы меньшего диаметра на примере реакции протонирования

Отношение количества замесившихся щелочных катионов к количеству оставшихся называют степенью замещения или *степенью протонирования*. При увеличении кислотности раствора степень протонирования может достигать значений, близких к единице. Например, при обработке слоистых оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) разбавленной азотной или соляной кислотой образуется водород-замещённый слоистый оксид состава $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ [32]. Такие полностью протонированные оксиды проявляют свойства твёрдых кислот, поэтому имеют большие перспективы для модификации межслоевого пространства путём введения органических оснований и катионов металлов [33].

Многие слоистые перовскиты из числа фаз Раддлесдена-Поппера способны к интеркаляции малых молекул в межслоевое пространство. Среди представителей семейства $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ реакции интеркаляции характерны для соединений, содержащих крупные межслоевые катионы (калий, рубидий). Отличительной особенностью этих оксидов является способность к обратимому внедрению воды в межслоевое пространство. Процесс интеркаляции воды часто называют просто гидратацией. Внедрение в структуру воды сопровождается уширением межслоевого расстояния с соответствующим увеличением параметра c кристаллической решётки. Хотя гидратированным фазам $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ посвящено достаточно много

исследований, структура этих соединений до сих пор точно не установлена, также нет однозначного мнения о составе гидратных фаз.

Согласно данным работы [34] $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ способен интеркалировать воду даже из газовой фазы. При этом количество интеркалированной воды на формульную единицу соединения сильно зависит от влажности. Так, согласно [34] выдерживание соединения при относительной влажности 30-70% приводит к получению гидрата состава $K_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 2H_2O$. При более высокой влажности по данным авторов [35] может быть получено соединение с брутто-формулой $K_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 12H_2O$, однако существование подобных высших гидратов не подтверждается для других соединений $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$.

Трёхслойный титанат калия-лантана, также способен образовывать устойчивые гидратные формы. По разным данным на одну формульную единицу оксида может приходиться от 1 [36, 37] до 2 [38] молекулы воды.

2.2.4. Фотокаталитическая активность $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Способность трёхслойных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ к фотокаталитическому разложению воды была впервые обнаружена и изучена для $K_2La_2Ti_3O_{10}$ в 1997 году [3]. С тех пор, применению данных оксидов в качестве фотокатализаторов было посвящено множество исследований, однако большинство из них относится к способам модификации исходного оксида $K_2La_2Ti_3O_{10}$ для повышения его фотокаталитической активности.

Слоистый перовскит $K_2La_2Ti_3O_{10}$ является полупроводником с шириной запрещенной зоны около 3,5 эВ [39, 40], поэтому самостоятельно он способен проявлять фотокаталитическую активность только под действием УФ-излучения. Несмотря на это, он все же относится к перспективным фотокатализаторам благодаря своей уникальной способности к окислению интеркалированной воды в межслоевом пространстве (рис. 8). Положительное влияние этого процесса на скорость протекания реакции достигается вследствие увеличения площади гетерогенного фотокатализатора за счёт эффективного использования межслоевых поверхностей.

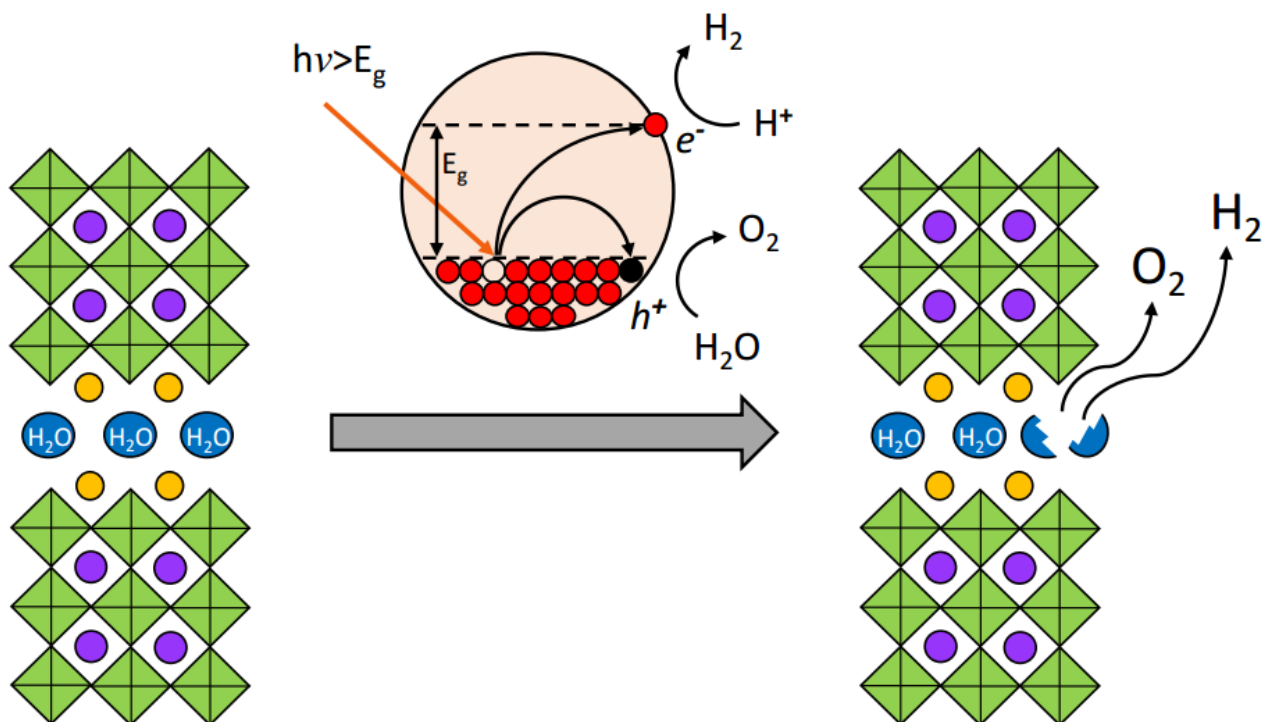


Рисунок 8 Фотокаталитическое окисление воды в межслоевом пространстве $K_2La_2Ti_3O_{10}$

Как и в случае других фотокатализаторов разложения воды, стандартно определение активности $K_2La_2Ti_3O_{10}$ проводилось для суспензий в водных растворах. Состав раствора при этом оказывает значительное влияние на скорость фотоиндуцированного выделения водорода и кислорода.

Согласно работам [40] максимальная фотокаталитическая активность $K_2La_2Ti_3O_{10}$ достигается в щелочной среде ($C_{\text{KOH}} = 0,1$ моль/л, $pH = 12,8$) [39]. Для модифицированного частицами никеля оксида наибольшие скорости выделения водорода и кислорода были получены при аналогичном составе раствора, оптимальное количество Ni составило 3%. При исследовании композитного катализатора $K_2La_2Ti_3O_{10}/NiO$ также было показано, что максимальная активность проявляется в щелочной среде при содержании оксида никеля на уровне 3% [40]. Кроме того, проводились исследования по модификации поверхности оксида Pt [41], CdS [42] и Au [43]. В последнем случае был получен композитный фотокатализатор проявляющий достаточно высокую активность под видимым светом.

Допирование ионами переходных (Nb, Fe, Ag) металлов приводит к значительному увеличению светопоглощения в видимой области вследствие уменьшения ширины запрещённой зоны (в случае Ag на 0.5 эВ) [44]. При этом увеличение фотокаталитической активности происходит не более чем в 2-5 раз.

Однако в случае допирования хромом, показавшего эффективные результаты для таких известных фотокатализаторов как SrTiO_3 , CaTiO_3 [45], для $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ было обнаружено возрастание фотокаталитической активности в 26 раз [46].

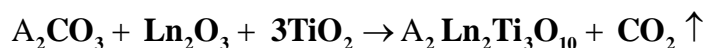
Несмотря на широкую изученность калий-лантанового титаната, было проведено весьма незначительное количество исследований фотокаталитической активности для родственных соединений. В работе [47] в качестве фотокатализаторов тестировались соединения ряда $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$), однако выявленные авторами для реакции фотоокисления красителей тенденции вряд ли применимы к реакции разложения воды. Согласно проведённым сотрудниками нашей лаборатории исследованиям [5], структурные аналоги $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, содержащие более малоразмерный катион натрия ($\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) проявляют незначительную фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода из водно-спиртовых растворов. Напротив, увеличение размера межслоевого катиона при переходе от калия к рубидию приводит к возрастанию фотокаталитической активности. Так, скорость фотоиндуцированного выделения водорода при УФ облучении для $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ оказалась вдвое выше, чем для K-содержащего аналога. Однако подробно свойства этого соединения изучены не были.

Из приведённых данных логично предположить, что ввиду близости химических свойств лантаноидов аналогичная тенденция на увеличение фотокаталитической активности должна соблюдаться при замене калия на рубидий в случае соединений неодима. В связи с этим в данной работе была поставлена цель детально исследовать структуру и свойства нового слоистого перовскитоподобного оксида $\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Главные объекты данного исследования – слоистые перовскитоподобные оксиды $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = K, Rb$; $Ln = La, Nd$) были получены твердофазным высокотемпературным синтезом. Общее уравнение протекающих твердофазных реакций может быть представлено в виде:



В соответствие с реакцией исходные оксиды брались в стехиометрическом количестве, карбонаты щелочных металлов были взяты с избытком, зависящим от конкретной методики синтеза. В качестве исходных реагентов использовались следующие реактивы: Rb_2CO_3 – х. ч. $\geq 99.8\%$ (Sigma-Aldrich); K_2CO_3 $\geq 99.8\%$ (Ленреактив); Ln_2O_3 $\geq 99.9\%$ (Ланхит); Nd_2O_3 $\geq 99.9\%$ (Вектон); TiO_2 – осч $\geq 99.9\%$ (Вектон). Перед использованием все исходные вещества предварительно прокаливались с целью удаления следов влаги (Nd_2O_3 , Ln_2O_3 – при $900^\circ C$ 1 час; K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , TiO_2 – при $500^\circ C$ 1 час).

Количества прокалённых исходных веществ взвешивались с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$ г, тщательно смешивались и перетирались в агатовой ступке из расчёта 0,5 часа на 1 г. В случае Rb-содержащих соединений для предотвращения гидратации шихты на воздухе перетирание проводилось под слоем гептана. Полученную шихту дополнительно просушивали в течение 1 ч при $300^\circ C$, а затем сразу прессовали с помощью гидравлического пресса при давлении 50 атм в таблетки массой 1.0-1.5 г, диаметром 1.5 см. которые помещались в корундовый тигель и прокаливались в силитовой печи на воздухе. Оптимальные температура и время синтеза выбирались на основании литературных данных [25, 26, 48], методик, разработанных ранее в нашей лаборатории, или были впервые предложены в данной работе.

Чистоту полученных соединений контролировали с помощью рентгенофазового анализа. Для этого прокалённые таблетки тщательно перетирались до гомогенных порошков, с которых снимались дифрактограммы. Результат синтеза признавался удачным, только если дифрактограмма не содержала никаких рефлексов кроме соответствующих целевому соединению (или его гидратированой форме).

Было обнаружено, что для некоторых слоистых оксидов одностадийный синтез беспримесного продукта невозможен, либо даёт невоспроизводимые результаты. В этом случае использовалась двух- или более стадийная методика, включающая последовательные стадии прокаливания, с промежуточным охлаждением и перетиранием. Кроме температуры, времени и стадийности, на результат твердофазного синтеза также могут оказывать заметное влияние скорость нагрева печи, форма тигля, открытие/закрытие крышки тигля. Не менее важным фактором является величина избытка карбоната, однако в данном исследовании не ставилось целью систематическое изучение влияния данного параметра. Выявление надёжной методики синтеза Rb-содержащих слоистых оксидов с наименьшим возможным избытком карбоната требовалось лишь для получения максимально чистого конечного соединения для корректного изучения его свойств.

Главной задачей оптимизации условий синтеза различных перовскитов было выявление наиболее энергоэффективных (наименьшие температуры и времена синтеза) и наименее трудозатратных (наименьшее количество стадий) методик, позволяющих воспроизводимо получать чистые продукты с высокой степенью кристалличности. Кроме того, преследовалась цель унификации методик, для более корректного сопоставления свойств исследуемых оксидов.

В таблице 2 собраны наиболее важные результаты и условия для систематически воспроизводимых использованных методик синтеза оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$, стандартно во всех синтезах использовали открытый тигель цилиндрической формы ($V \approx 25,6 \text{ см}^3$), скорость нагрева 10К/мин (печь «Теплизол»), если иного не указано в примечаниях.

Таблица 2 Условия синтеза $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Синтезируемое вещество	Избыток карбоната, %	Температурная программа	Примечания
$K_2La_2Ti_3O_{10}$	40	1000°C, 10ч	
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	40	(700°C, 2ч) _ П _ (1000°C, 10ч)	
$Rb_2La_2Ti_3O_{10}$	40	1000°C, 12ч	нагрев: 5К/мин
$Rb_2La_2Ti_3O_{10}$	1	(650°C, 2ч) _ П _ (1000°C, 10ч)	2-ая стадия: закрытый тигель

$\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	40	(700°C, 6ч)_П_(1000°C, 10ч)	
$\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	1	(750°C, 2ч)_П_(1000°C, 12ч)	1-ая стадия: приоткрытый тигель 2-ая стадия: закрытый тигель

3.2. Исследование фазовых превращений $\text{Rb}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в водных растворах

Поведение водных суспензий трёхслойных титанатов $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, содержащих ионы лития, натрия или калия, было подробно исследовано во многих предшествующих работах [49] нашей научной группы. Главным образом эти работы были направлены на изучение кинетики замещения щелочных ионов в зависимости от времени выдерживания в воде или числа промывок. В данном исследовании основное внимание уделено изучению связанных с ионным обменом процессов фазовых превращений в зависимости от кислотности раствора. Целью такого подхода было выявление условий, при которых соответствующие суспензии проявляют наивысшую фотокаталитическую активность.

В первой серии опытов с помощью контролируемого подкисления раствора суспензий были определены границы устойчивости катион-замещённых фаз $\text{H}_x\text{Rb}_{(2-x)}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в зависимости от pH раствора. Для этого были приготовлены суспензии тщательно измельчённых исходных оксидов в соотношении 0.3г $\text{Rb}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ на 30 мл дистиллированной воды. После 10 мин перемешивания на магнитной мешалке к суспензии с помощью бюретки начинали по капле добавлять раствор разбавленной кислоты. При этом кислотность раствора постоянно регистрировалась с помощью pH-метра (Mettler Toledo S220 SevenCompact) с комбинированным электродом Mettler Toledo InLabExpert Pro-ISM. При добавлении каждой новой порции кислоты дожидались установления стабильного в течение 1 мин значения pH с точностью до 0,02 (± 0.01). Таким способом были приготовлены суспензии с конечными значениями pH от 10 до 3 с интервалом в единицу. Концентрация приливаемой кислоты бралась с расчётом, чтобы объём итоговой

суспензии с требуемым значением кислотности составлял 50мл, в некоторых случаях для этого к суспензии дополнительно добавлялось небольшое количество дистиллята. Конечная концентрация для всех суспензий составляла 0.3г на 50 мл (6г/л). Время, затраченное на доведение показателя кислотности до нужного значения, находилось для разных суспензий в пределах 1.0-1.5 часов, поэтому для лучшей сопоставимости данных все суспензии дополнительно оставляли при перемешивании, так чтобы общее время нахождения частиц в растворе составляло 2 часа. За конечное значение pH во всех опытах принималось значение, измеренное для 50 мл суспензии через 2ч после начала опыта. После конечного измерения, вещество центрифугировали при 3500 об/мин до состояния полностью прозрачного фильтрата (в среднем 15 мин), отделяли от фильтрата декантацией и оставляли сушиться в эксикаторе над безводным CaO.

Поскольку по нашим и по литературным данным наивысшую фотокаталитическую активность исследуемые слоистые перовскиты проявляют в щелочной среде, также были исследованы фазовые превращения в этой области. Для этого 0.3г $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ диспергировали в 50мл 0,01М и 0,1М растворов соответствующей щёлочи АОН, перемешивали на шейкере в течение 2ч в закрытой пробирке, центрифугировали, сливали фильтрат и просушивали.

Для доказательства предположения о том, что полученные протонированно-гидратированные формы являются равновесными в данных условиях фазами, была проведена серия опытов с более длительным выдерживанием диспергированных оксидов в растворах фиксированной кислотности. Для этого, как и в ранее описанных экспериментах, приготавливалась водная суспензия 0.3г соединения, но кислота приливалась сразу в количестве равном полученному в опытах с капельным доведением pH до нужного значения. Закрытые пробирки с суспензией помещались для эффективного перемешивания на ротатор на 24 часа, после чего центрифугировались и просушивались, как в предыдущих сериях экспериментов.

Все высушенные образцы подвергались первичному рентгенофазовому анализу. Образцы, определённые как однофазные, были также исследованы методом термогравиметрии для определения степени замещения щелочных ионов на протоны.

3.3. Гидратация $\text{Rb}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ во влажной атмосфере

Для установления возможности протекания ионного обмена и интеркаляции воды в газовой фазе были поставлены эксперименты по выдерживанию образцов $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в атмосфере с фиксированной общей относительной влажностью (ОВ). Гидратация проводилась в эксикаторе, дно которого заполняли водным раствором 2.7М KCl, создающим в закрытом объёме при комнатной температуре ОВ = 75%. Навески порошков оксидов по 0,1 г тонким слоем наносили на часовое стекло и помещали в эксикатор. Время выдерживания во влажной атмосфере составляло 1, 6 и 12 часов. Полученные образцы подвергались рентгенофазовому и термогравиметрическому анализу.

3.4. Исследование физико-химических характеристик полученных образцов

3.4.1. Порошковая рентгеновская дифракция

Метод порошковой рентгеновской дифракции использовался в данной работе для определения фазового состава (РФА) и кристаллической структуры полученных соединений. Для целей качественного рентгенофазового анализа дифрактограммы исследуемых соединений снимались на приборе Rigaku Miniflex II (излучение $\text{CuK}\alpha$) в диапазоне углов $2\theta = 3\text{-}60^\circ$, достаточном для обнаружения всех значимых для исследования рефлексов. Скорость сканирования составляла $10^\circ/\text{мин}$, шаг - 0.02° . Для получения структурных данных съёмка проводилась на дифрактометре Bruker D2 Phaser при скорости сканирования $2^\circ/\text{мин}$ для диапазона углов рассеяния от 3° до 120° .

Значения межплоскостных расстояний для снятых дифрактограмм сопоставлялись с положениями и относительными интенсивностями рефлексов для соединений, присутствие которых в смеси можно предположить, исходя из литературных данных о фазах, устойчивых в системе при условиях синтеза. Также сопоставление проводилось для всех известных и занесённых в кристаллографическую базу данных PDF-4 (версия 2012 г) кислородосодержащих фаз того элементного состава. В случае невозможности описания полученной дифракционной картины рефлексами известных соединений делался вывод о

получении новой фазы. Для каждой такой фазы был выбран набор характеристических рефлексов, а на экспериментальных дифрактограммах других исследуемых образцов было проверено наличие этих характеристических рефлексов. Так, на основании полученных результатов, делались выводы о качественном составе образцов.

Полученные ранее неописанные фазы были проиндексированы с помощью программы TOPAS, таким образом, были установлены их структурные параметры решётки и пространственные группы симметрии. Все измерения и анализ полученных данных были осуществлены на базе РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

3.4.2. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический ТГ анализ основан на регистрации изменения массы образца в зависимости от температуры. Получаемая в ходе эксперимента кривая потери массы (термогравиметрическая кривая) позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном, конечном состоянии и летучих веществах, выделяющихся на промежуточных стадиях процесса.

В данной работе термогравиметрический анализ применялся в качестве основного метода исследования процессов разложения и дегидратации протонированных и гидратированных форм слоистых перовскитоподобных оксидов. Все измерения проводились с предварительно просушенными в эксикаторе над СаО образцами, для удаления следов влаги.

Термогравиметрический анализ образцов осуществлялся на приборе TG 209 F1 Libra (Netzsch) (РЦ СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»). Съемка образцов массой от 10 до 20 мг проводилась со скоростью нагрева 10 К/мин в диапазоне температур 30-950°C с продувкой аргоном.

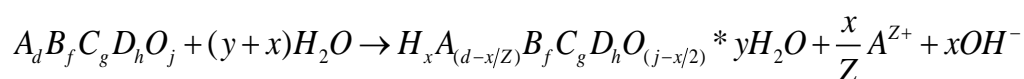
Следует особо отметить важность проведения так называемой предварительной коррекции при ТГ анализе. Эта процедура заключается в записи ТГ-кривой измерения с теми же тиглями и в тех же условиях, в которых впоследствии проводится измерение образца, но тигли при этом оставляют пустыми. При первичной обработке данных ТГА, снятые кривые коррекции (базовые линии) вычитают из ТГ-кривых

соответствующих образцов. Использование неверной коррекции может приводить весьма значительным искажениям.

3.4.2.1 Методика обработки данных ТГ

Для кривых потери массы можно провести расчет степени замещения и количества интеркалированной воды для каждого соединения. Вся массопотеря в ходе нагрева образца происходит в результате выделения воды, которая была в соединении в связанном состоянии (интеркалированная) и воды, которая образовалась в результате процесса разложения замещенного соединения. Данная методика была описана в работах сотрудников нашей лаборатории [49, 50].

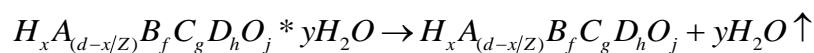
В общем случае процесс протонирования и гидратации сложного оксида $A_dB_fC_gD_hO_j$, в котором возможно замещение катиона А на протоны, можно представить реакцией:



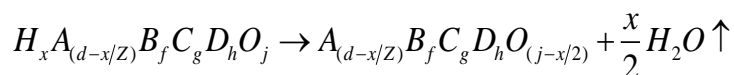
(здесь и далее Z – заряд замещаемого на протоны катиона A^{Z+})

В большинстве случаев выделение интеркалированной воды происходит при температурах ниже температур, необходимых для разложения протонированных соединений. При этом, исходя из общей практики, десорбция большинства молекул воды с поверхности происходит при предварительной сушке соединений в условиях низкой влажности (например, над щелочью или CaO).

При нагреве полученного и высушенного соединения будут последовательно протекать процессы выделения интеркалированной воды



и разложения протонированной формы исходного соединения



На ТГ кривой этим двум процессам, как правило, соответствуют 2 разных участка, как, например, в случае нагрева соединений состава $H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} * yH_2O$ (рис. 21).

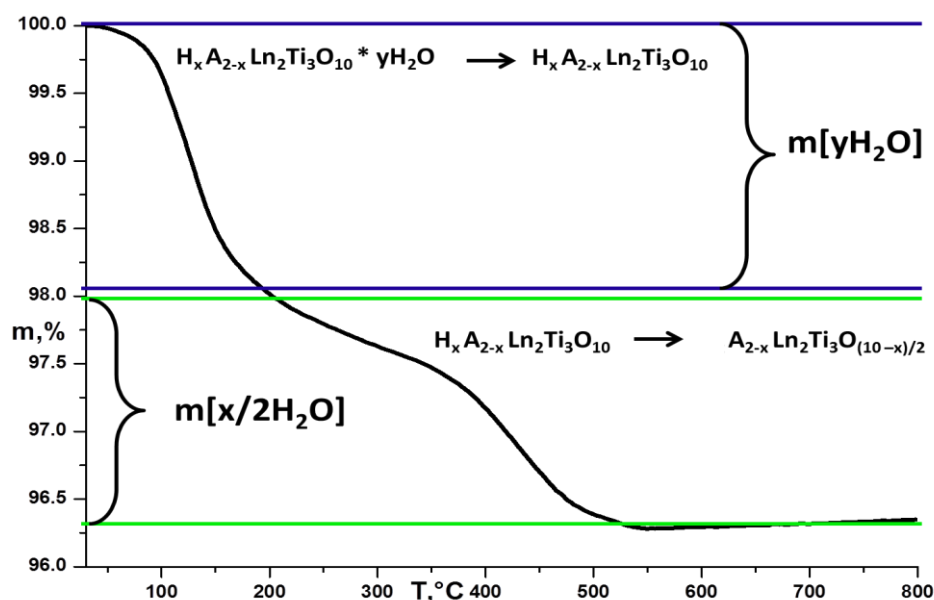
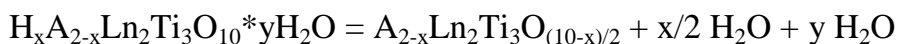


Рисунок 9 Обработка кривой ТГ. Разделение участков массопотери.

Условно процесс разложения можно представить следующей реакцией:



Исходя из этого уравнения степень замещения x и количество интеркалированной воды y можно рассчитать по следующим формулам:

$$x = \frac{M [A_2 Ln_2 Ti_3 O_{10}]}{\frac{F * M [H_2 O]}{2} + \frac{M [A]}{Z} + \frac{M [A]}{2}}$$

$$F = \frac{m [A_{2-x} Ln_2 Ti_3 O_{(10-x)/2}]}{m \frac{x}{2} H_2 O}$$

$$y = \frac{x * m [y H_2 O]}{m \left[\frac{x}{2} H_2 O \right] * 2}$$

В представленных формулах M – молекулярная масса, m – масса вещества. Параметр F является отношением массы оставшегося после выделения всей воды вещества к массе воды, выделившейся в ходе разложения протонзамещенного соединения.

Степень замещения в общем случае может быть рассчитана из формулы:

$$x = \frac{M [A_d B_f C_g D_h O_i]}{\frac{F * M [H_2 O]}{2} + \frac{M [A]}{Z} + \frac{M [A]}{2}}$$

Данная формула является общей и справедлива для любого количества участков потери массы, относящейся к разным типам воды. Однако точно рассчитать количество интеркалированной воды, без предварительного расчета степени

замещения, невозможно, поэтому нужно не ошибиться в выборе участка на кривой ТГ, на котором происходит массопотеря, которая относится именно к разложению протонированного соединения.

3.4.3. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ

Морфология образцов слоистых оксидов была исследована путем сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Zeiss Merlin с полевым эмиссионным катодом, колонной электронной оптики GEMINI-II и безмаслянной вакуумной системой в междисциплинарном ресурсном центре по направлению "Нанотехнологии".

Одновременно с СЭМ для тех же образцов был также проведен рентгеновский микроанализ элементного состава. Эти исследования проводились с помощью приставки к электронному микроскопу, а именно системы энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCAx-act. Спектры рентгеновского микроанализа были сняты для каждого из образцов в нескольких точечных областях (точках). Интегрирование спектров и вычисление количеств элементов (в весовых %) для каждой точки проходило в автоматическом программном режиме. Полученные данные о элементном составе были усреднены по каждому из образцов. Таким образом, на основании известного состава рассчитывалась брутто-формула соединения и соответственно степень замещения ионов рубидия на протоны.

3.4.4. Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения в УФ и видимой области для спрессованных порошкообразных образцов были сняты на спектрофотометре Shimadzu UV-2550, оснащенном интегрирующей сферой ISR-2200. Определение ширины запрещенной зоны из полученных спектров проводилось с помощью преобразования Кубелки-Мунка.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

где R - измеряемый коэффициент диффузного отражения.

Значение ширины запрещенной зоны определялось как точка пересечения линейных участков на графике зависимости $\sqrt{F * (hv)^2} * 10$ от энергии фотона hv .

3.4.5. Определение фотокаталитической активности

3.4.5.1 Оборудование и методика измерения

Фотокаталитическая активность полученных соединений определялась посредством измерения количеств водорода, выделившегося при облучении их суспензий. Для этого использовалась специальная установка (рис. 10), включающая реактор внешнего облучения, газовый хроматограф и связывающую их замкнутую систему подачи-отвода газа.

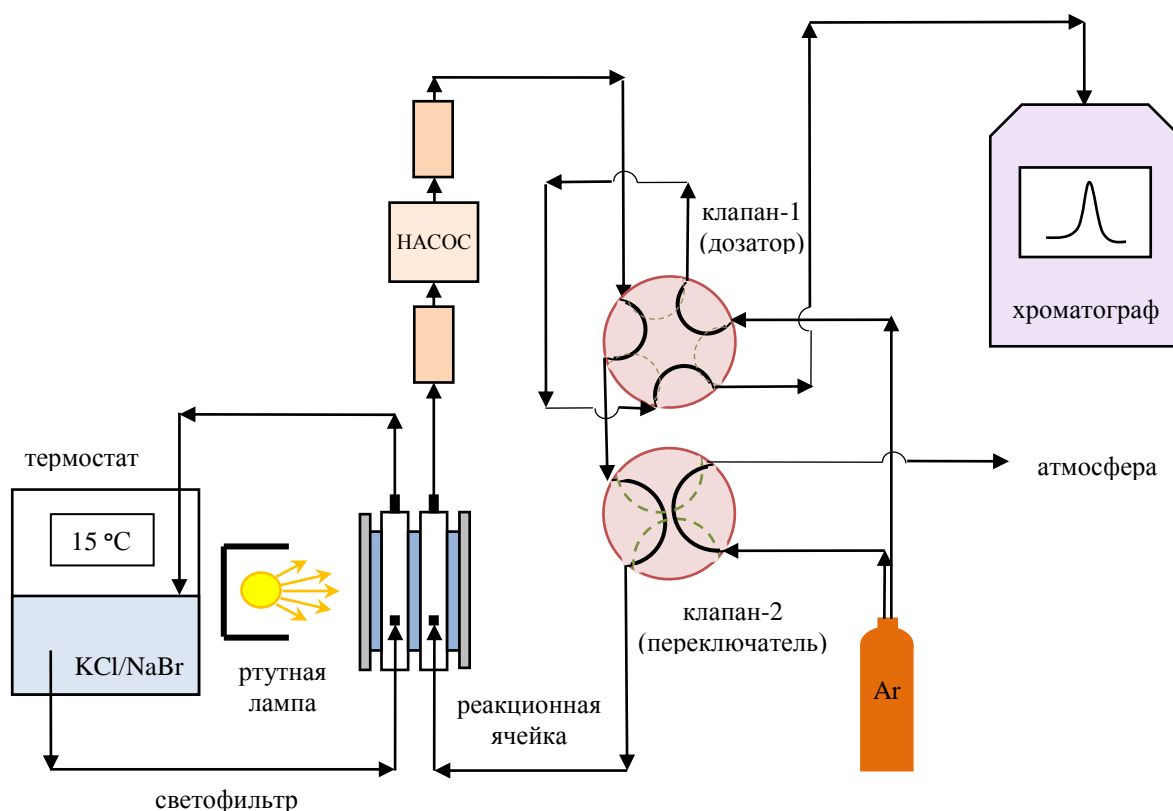


Рисунок 10 Схема фотокаталитической установки

Реактор (рис. 11) состоит из двух отделений – закрытых с торцов кварцевым УФ-прозрачным стеклом сегментов тefлонового цилиндра, с встроенными в стенки патрубками для подачи и отвода газов и раствора. Ближнее к источнику облучения отделение заполнялось раствором светофильтра. Необходимость использования светофильтра обусловлена заметным поглощением жесткого ультрафиолета спиртами в коротковолновой области спектра, что может приводить к реакциям гомогенного фотолиза спирта в растворе, протекающими с выделением водорода, поэтому для отсеечения излучения с длиной волны меньше 220 нм применялся раствор, содержащий смесь KCl/NaBr по 6 г/л каждого. Спектр пропускания светофильтра в

сравнении со спектром излучения источника света – ртутной лампы ДРТ 125 приведён на рисунке 12. Кроме того, с помощью насоса в ходе эксперимента осуществлялась постоянная циркуляция раствора светофильтра через термостат, поддерживаемый при 15°C,

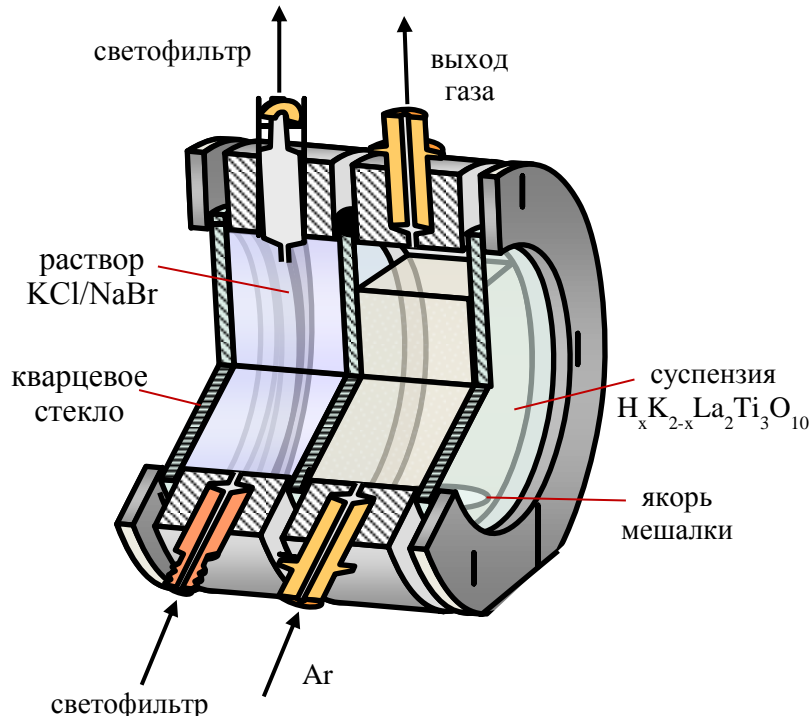


Рисунок 11 Фотокаталитический реактор

посредством чего предотвращался разогрев реактора от излучения.

Дальнее от лампы отделение реактора заполнялась подготовленной суспензией на 4/5 своего объёма, чтобы исключить попадание раствора в газовую систему пробоотбора. Суспензия постоянно перемешивалась с помощью магнитной мешалки, расположенной снизу от ячейки.

Система подачи-отвода газа состоит из двух замкнутых контуров, двух клапанов (кранов) и циркуляционного мембранного насоса. Посредством переключения положений клапанов осуществлялся перевод системы в нужный режим. Таким образом, в начале каждого эксперимента при включённом насосе второй клапан переключался в положение «открыто» (показано пунктирными линиями на рис. 11), так из системы удалялся лишний воздух, после чего осуществлялась продувка системы аргоном в течение 15-20 мин. Непосредственно перед началом эксперимента клапаны (1 и 2) системы подачи-отвода газа переключались в положения, соответствующие режиму циркуляции по замкнутому контуру и пробоотбора соответственно. Одновременно с последним проводилось включение лампы и запуск измерения на хроматографе.

Количество выделившегося водорода анализировалось с помощью газового хроматографа Shimadzu GC-2014, оснащенного детектором по теплопроводности и капиллярной колонкой с молекулярными ситами длиной 30м. В течение фотокаталитического эксперимента согласно методике, предопределённой в программе управления хроматографом, через каждые 15 минут осуществлялся

пробоотбор с помощью клапана-дозатора. Переключение клапана происходило в автоматическом режиме. После каждого дозирования и разделения газовой смеси на колонке детектировался пик водорода, по площади которого рассчитывалось абсолютное количество выделившегося газа. Для этого использовалась построенная ранее калибровочная зависимость.

Минимальная длительность эксперимента составляла 2 часа, если эксперимент проводился дольше, то вводилась дополнительная стадия продувки аргоном, для того чтобы повышение давления выделившегося водорода не смещало химического равновесия в системе и не влияло на результаты измерений.

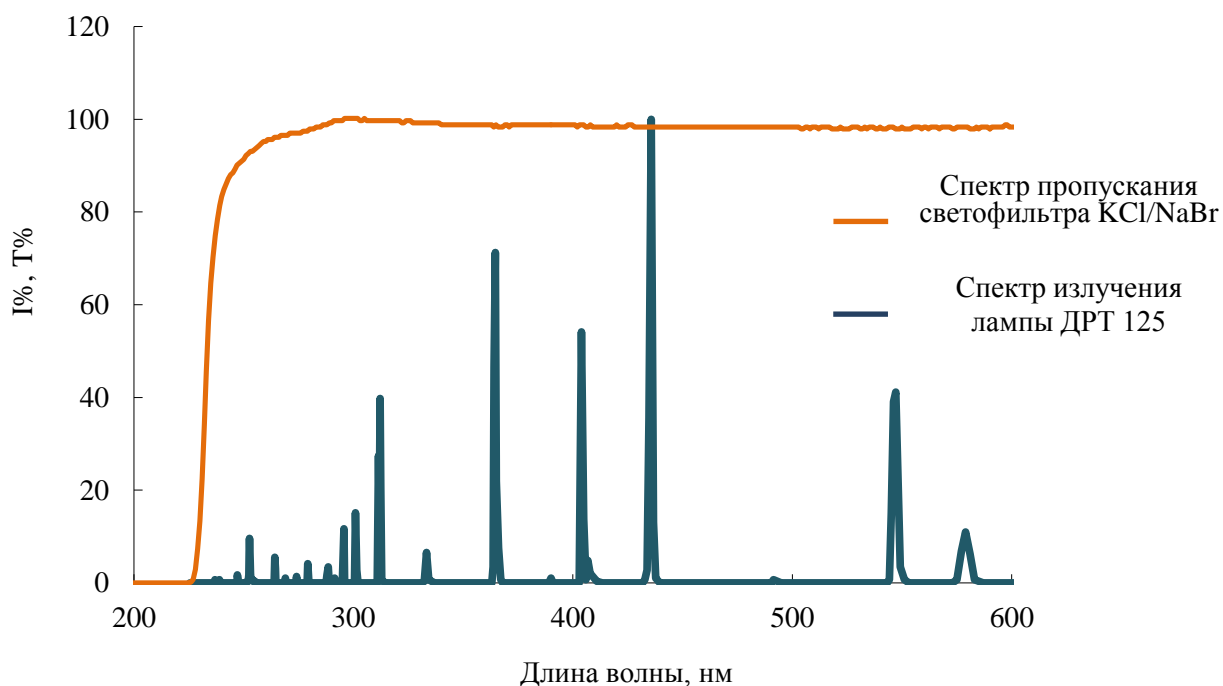


Рисунок 12 Спектр испускания лампы и спектр пропускания светофильтра.

3.4.5.2 Приготовление суспензии

Для всех составов приготовление суспензии осуществлялось одинаковым образом: 60 мг сухого тщательно перетертого оксида диспергировали в 60 мл водного (водно-спиртового) раствора посредством механического перемешивания с последующей ультразвуковой обработкой в течение 10 мин (УЗ ванна Elmasonic S10H), в случае присутствия осадка время УЗ обработки незначительно увеличивали.

(до 15 мин) до полного его исчезновения. Образовавшуюся однородную суспензию выдерживали в течение 1 часа в темноте для достижения сорбционного равновесия. Для исключения возможности частичного улетучивания спирта из раствора все манипуляции с суспензией проводились в плотно закрытой пробкой круглодонной колбе. Непосредственно перед заливкой в реактор выдержанную суспензию диспергировали 1 минуту ультразвуком и измеряли кислотность (pH).

4. Обсуждение результатов

4.1. Оптимизация условий синтеза $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ и фазовый анализ полученных образцов

Представленные в литературе данные о условиях получения слоистых оксидов весьма сильно рознятся. Например, для $K_2La_2Ti_3O_{10}$ в работе [28] указывают трёхстадийную методику с температурой прокаливания 1100°C на каждой стадии продолжительностью 20ч, тогда как в работе [35] соединение получают в одну стадию за 8ч (1050°C), притом приведённые в работах уточнённые параметры структуры практически совпадают. Корректное сравнение свойств ряда соединений требует сокращения количества факторов, способных оказывать косвенное влияние на конечные свойства, до возможного минимума. Поэтому первичной задачей данной работы была унификация методов твердофазного высокотемпературного синтеза перовскитоподобных оксидов $K_2La_2Ti_3O_{10}$, $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, $Rb_2La_2Ti_3O_{10}$ и разработка подобной методики для получения нового оксида $Rb_2Nd_2Ti_3O_{10}$.

Для всех образцов (оксидов, полученных по каждой из температурных программ) был проведён первичный рентгенофазовый анализ. Целью проведения данного анализа являлась идентификация чистых и примесных фаз. В случае K-содержащих соединений проводился анализ полученных дифрактограмм в программе PDXL, включающей кристаллографическую базу данных «PDF-2 Release 2011». Поиск проводился по всем кислородосодержащим фазам включающим соответствующие металлы. Таким образом было показано, что синтезированный в течение 8 часов при 1000°C образец $K_2La_2Ti_3O_{10}$ содержит в незначительном количестве примесную фазу не полностью прореагировавшего оксида лантана (отмечена «*») (рис. 13). При введении дополнительной стадии обработки при 650°C , равно как и при простом увеличении времени прокаливания до 10 ч было получено чистое соединение. Последняя методика применялась для синтеза всех последующих образцов.

Трёхслойный оксид $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ был также синтезирован тремя способами: в одну стадию при 1000°C за 8 часов; двустадийным методом с первой короткой (2ч) стадией прокаливания при 700°C и длительной (10ч) при 1000°C ; а также в две стадии

при температуре 1100°C. Однако по результатам РФА (аналогично $K_2La_2Ti_3O_{10}$) было обнаружено, что использование более высокой температуры синтеза не приводит к каким-либо существенным изменениям (рис. 14), оба полученных по двустадийной методике образца соответствуют чистой фазе и обладают близкими значениями размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) ≈ 45 нм.

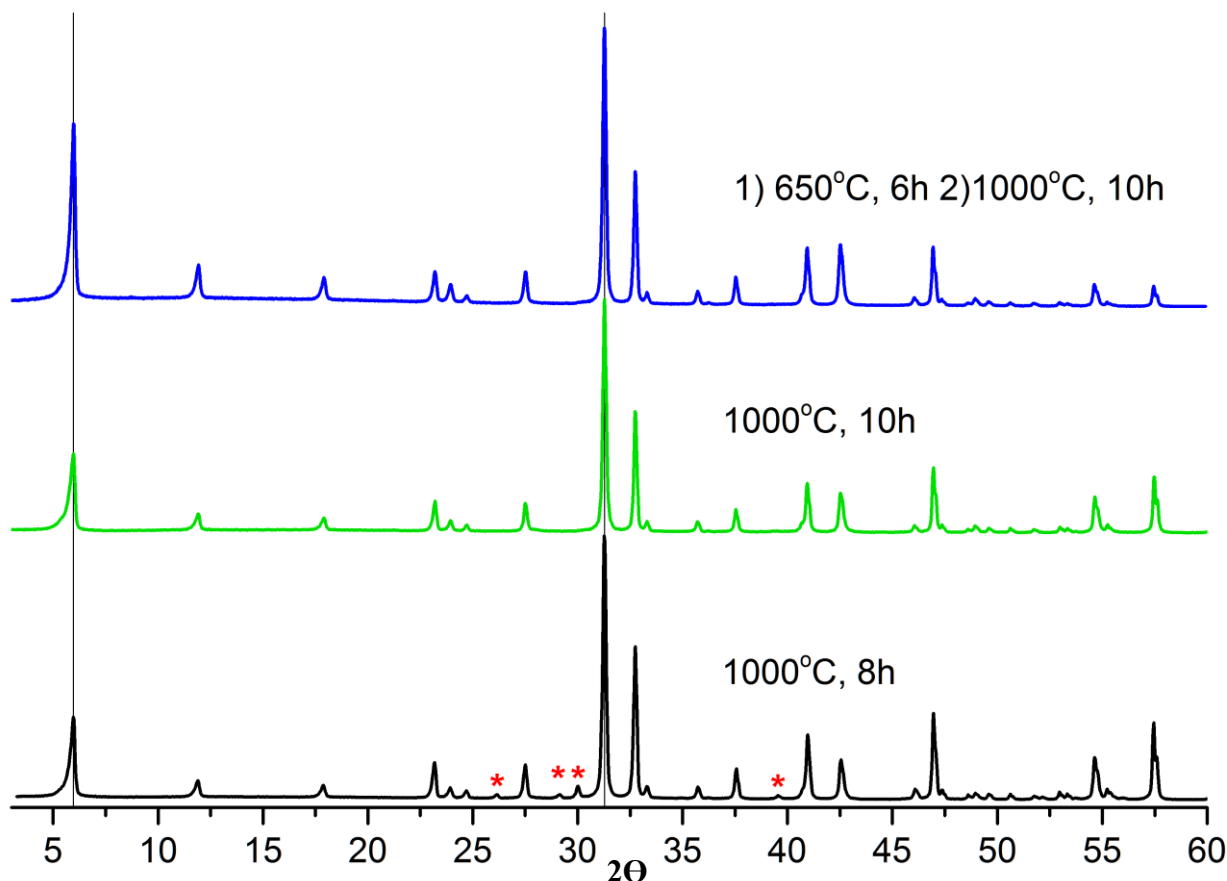


Рисунок 13 Дифрактограммы образцов $K_2La_2Ti_3O_{10}$ полученных по разным температурным программам. * – примесный La_2O_3

Получение $Rb_2La_2Ti_3O_{10}$ (RLTO) проводилось как со стандартным избытком карбоната рубидия в 40%, так и с пониженным 1% избытком. Последнее было сделано с целью более корректного изучения свойств соединения, особенно фотокаталитической активности, на которую карбонат-ионы могут оказывать значительное влияние [51, 52]. Поскольку данные о структуре RLTO отсутствуют в базе программы PDXL, вывод о чистоте соединения делался исходя из сопоставления с эталонной дифрактограммой. Синтез RLTO, проведенный при минимальном времени прокаливания (8ч) и высокой скорости нагрева (10K/мин) показал наличие примесей (La_2O_3 и исчезающе малой доли TiO_2) в полученном образце. Наличие примесей исходных реагентов свидетельствует о неполном протекании реакции, что,

вероятнее всего, связано с сильным разрыхлением таблетки при быстром разложении карбоната рубидия и, как следствие ухудшением механического контакта между твердофазными реагентами. Вместо введения дополнительной стадии прокаливания, увеличивающей время и трудоёмкость синтеза, в данном случае решено было уменьшить скорость нагрева и увеличить общее время. Разложение карбоната при этом протекало менее активно, что косвенно подтверждается экспериментальными наблюдениями, поскольку спрессованные таблетки оставались в конце синтеза плотными и твёрдыми. Таким образом удалось получить чистый однофазный слоистый оксид.

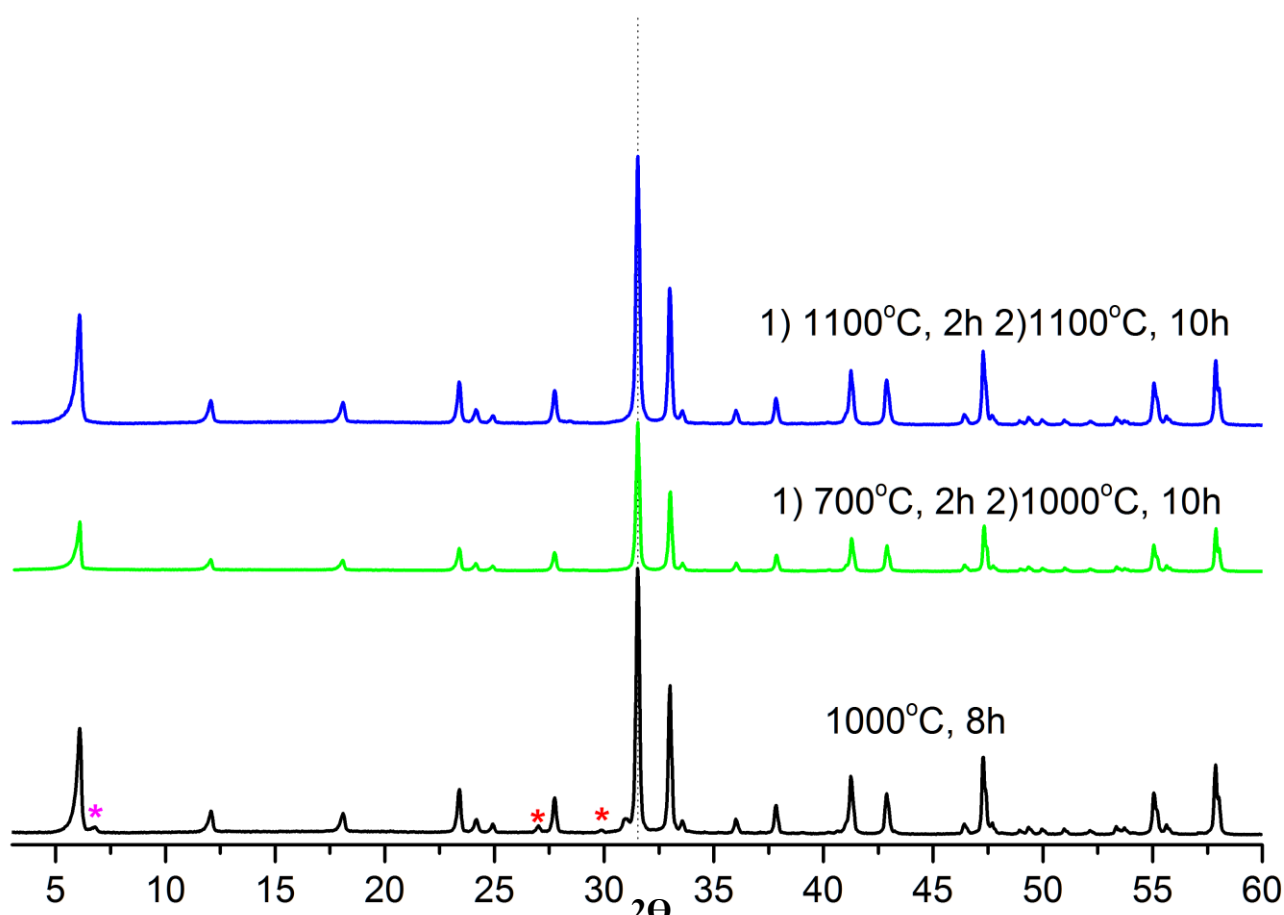


Рисунок 14 Дифрактограммы образцов $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ полученных по разным температурным программам. * – пики примесной фазы Nd_2O_3 , * – пики примесной фазы $KNdTiO_4$

Синтез RLTO с пониженным избытком Rb_2CO_3 был проведён в две стадии. Первичное прокаливание при $650^\circ C$ в полузакрытом тигле проводилось для разложения карбоната, после чего перетёртые и вновь спрессованные таблетки были прокалены в закрытом тигле, поскольку выделение газообразных продуктов (CO_2) более не должно происходить. Это позволило избежать частичного улетучивания

соединений рубидия при температуре твердофазной реакции, которое обычно и обуславливает использование избытков соединений щелочных металлов. в керамическом методе. В результате был получен однофазный продукт с примесью лишь собственной гидратированной формы $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 1$), малоугловые рефлекссы которой симметрично сдвинуты относительно отражений от семейства плоскостей (00n) исходного перовскита RLTO.

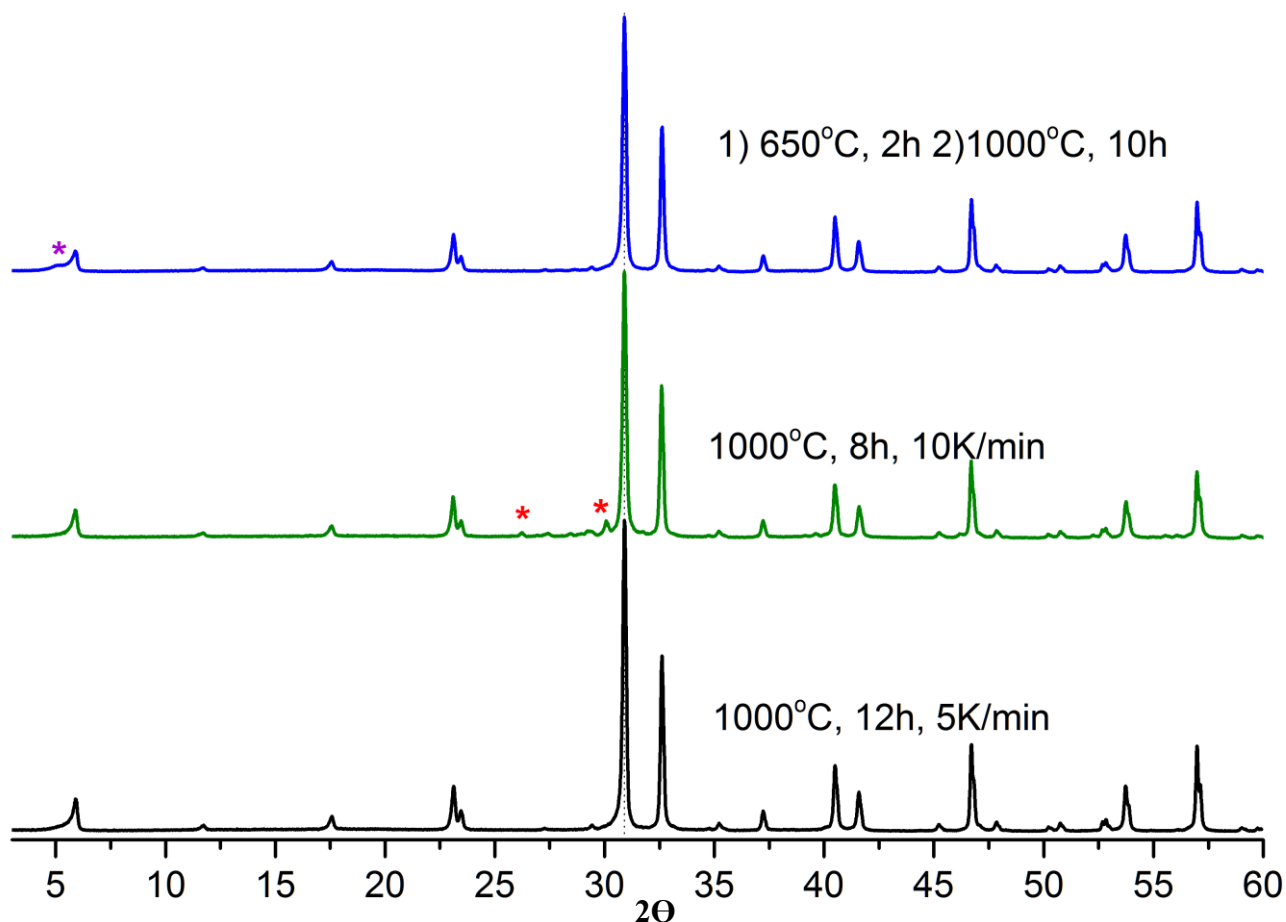


Рисунок 15 Дифрактограммы образцов $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$: нижние дифрактограммы – образцы, полученные с 40% избытком Rb_2CO_3 , верхняя – образец с 1% избытком. * – пики примесной фазы La_2O_3 , * – пики гидратированной фазы $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Разработка методики твердофазного синтеза $\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (RNTO) проводилась на основе аналогичных методик для родственных слоистых оксидов $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Изначальная попытка синтезировать RNTO по стандартной методике однократного прокаливании при 1000°C в течение 10ч привела к получению многофазного продукта, на дифрактограмме которого присутствуют заметные пики непрореагировавшего оксида неодима. Использование удачного в случае La-содержащего аналога подхода «медленного нагрева» также не привело к получению

однофазного продукта, хоть и позволило уменьшить количество примеси Nd_2O_3 . Проведение рентгенофазового анализа дополнительно осложнялось очень быстрой гидратацией целевого продукта на воздухе с появлением пиков интеркалированной фазы. Первичный качественный анализ полученных дифрактограмм проводился на основе предположения об изоструктурности и подобии свойств RNTO и RLTO. На этом основании было предположено, что трёхслойный титанат RNTO также способен к интеркаляции воды в межслоевое пространство, образуя при этом фазу, обладающую тетрагональной сингонией и примитивной элементарной ячейкой, как и в случае гидратированного RLTO. Таким образом, симметрично сдвинутые в малоугловую область пики были идентифицированы как рефлексы гидратированной фазы $\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это позволило перейти к фазовому анализу образцов, подвергнутых гидратации во влажной атмосфере (ОВ=75%).

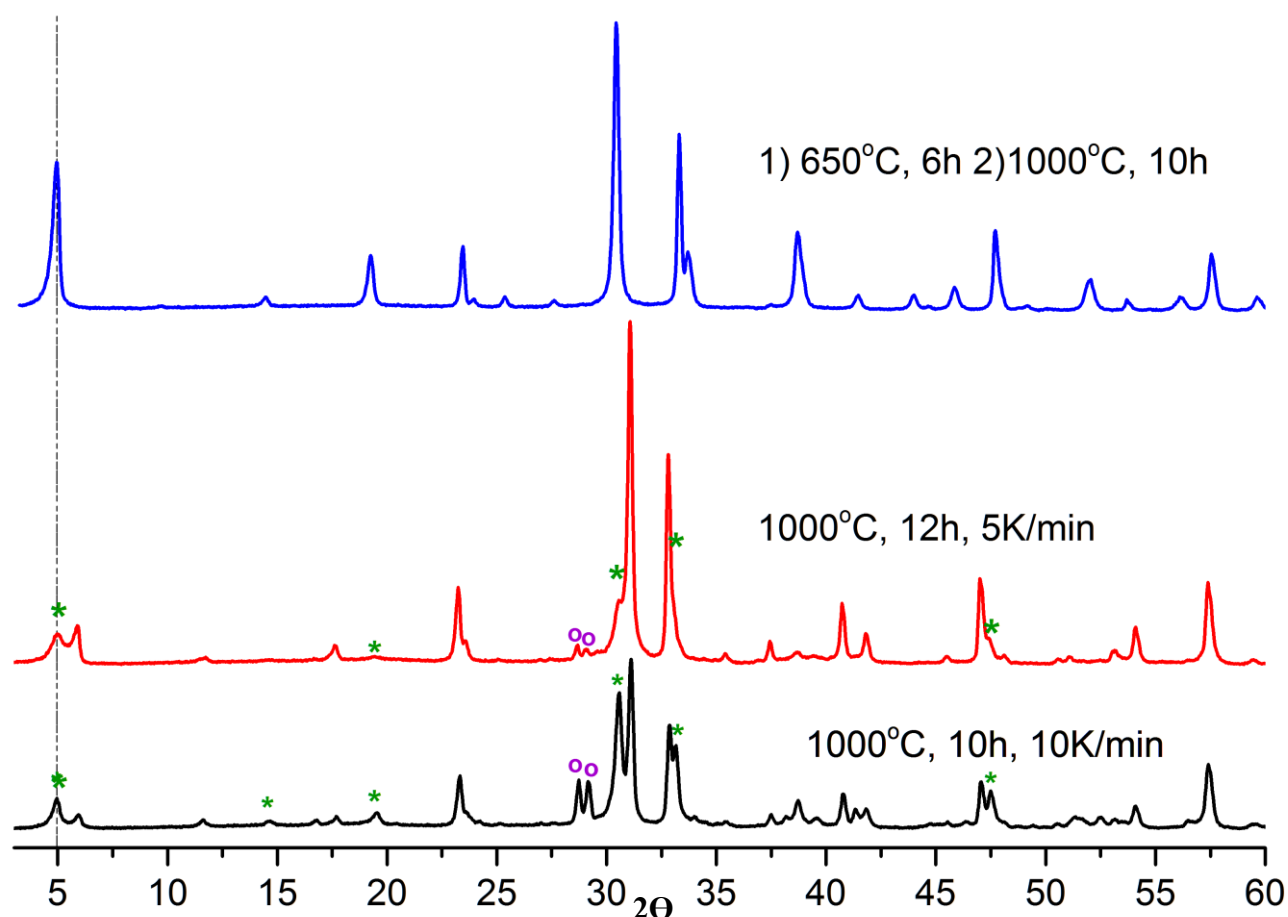


Рисунок 16 РФА образцов RNTO (40% избыт Rb_2CO_3), полученных по разным температурным программам. \circ – пики примесной фазы Nd_2O_3 , * – основные пики гидратированной фазы $\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Верхняя дифрактограмма соответствует полностью гидратированной фазе

Получить однофазный продукт (исходя из дифрактограммы гидратированного соединения) удалось лишь с введением длительной (6ч) стадии прокаливания при 650°C (рис. 16). В силу значительного (~ в 1.5 раза) разбухания таблеток на первом этапе синтеза, таблетки перетирали и прессовали заново перед вторым этапом. Возможно, такое поведение связано с более резким разложением карбоната в присутствии оксида неодима, что косвенно подтверждается подобным поведением шихты для KNT0. При синтезе $Rb_2Nd_2Ti_3O_{10}$ из шихты с 1% избытком карбоната рубидия, температура первой стадии была увеличена до 750°C для максимально полного разложения карбоната. На второй стадии таблетки спекали в закрытом тигле при 1000°C в течение 10ч. Дифрактограммы образцов, полученных с 40% и 1% избытком рубидия, совпадают (рис. 17).

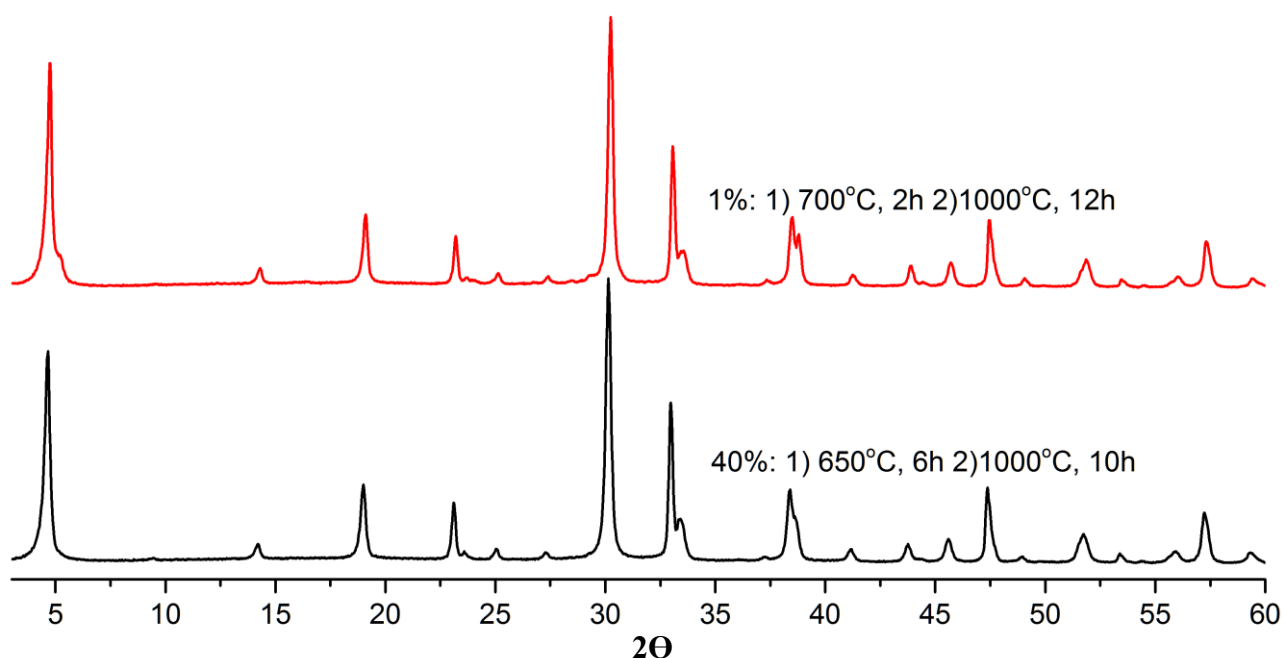


Рисунок 17 дифрактограммы гидратированных во влажной атмосфере образцов RNT0 (40% и 1% избыток Rb_2CO_3), с указанием условий синтеза

4.2. Гидратированные фазы $A_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot nH_2O$

Кроме титаната рубидия-неодима к гидратации способны и прочие представители семейства слоистых оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$. Было выявлено, что чистые гидратированные фазы состава $A_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot nH_2O$ могут быть получены двумя способами: выдерживанием во влажной атмосфере и обработкой сильнощелочными растворами. Для соединений KLTO и KNT0 возможно использование обоих подходов. Выделение же гидратов RNT0 и RLTO возможно только при воздействии

влажного воздуха, поскольку даже будучи суспендированными в растворе со значением $\text{pH}=12.0$ эти соединения претерпевают частичный ионный обмен катионов рубидия на протоны. Гидратация во влажной атмосфере проводилась в эксикаторе с $\text{ОВ}=75\%$ (разд. 3.3). Для всех соединений была проведена оценка минимальных значений времени и pH , необходимых для получения однофазного продукта (табл. 3).

Таблица 3 Условия получения гидратированных фаз слоистых оксидов

Условия гидратации		KLTO	KNT0	RLTO	RNT0
эксикатор	Необходимое время (ч)	12	6	2	1
раствор	pH	13.0	13.5	--	--

Таким образом, для соединений неодима (RNT0, KNT0) как в случае межслоевого катиона калия, так и рубидия характерно более быстрое протекание гидратации в сравнении с соответствующими лантан-содержащими аналогами. Это возможно объяснить, возникающей вследствие большего искажения титан-кислородных октаэдров меньшим катионом Nd^{3+} , по сравнению с La^{3+} , более высокой подвижностью ионов рубидия в межслоевом пространстве, которая облегчает интеркаляцию воды между слоями. Кроме того, наблюдается значительное увеличение скорости гидратации при переходе от калия к рубидию, что можно объяснить простым уширением расстояния между соседними перовскитными блоками.

Очевидно, образование гидратированных фаз может протекать не только в условиях контролируемой обработки в эксикаторе, но также при обычном контакте с воздухом. Например, как было отмечено в предыдущем разделе, гидратация $\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ на воздухе происходит настолько быстро, что получить дифрактограмму чистой исходной (дегидратированной) фазы этого оксида оказывается практически невозможным. Поэтому изучение условий получения гидратированных фаз слоистых перовскитов $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и определение их структуры очень важно для корректного проведения рентгенофазового анализа исходных образцов.

4.3. Структура исходных соединений $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ и их гидратированных форм

По данным порошковой рентгеновской дифракции однофазных образцов всех исходных соединений был проведен расчет параметров кристаллической решетки для всех полученных соединений. Для этого снятые дифрактограммы были проиндексированы с помощью программы Toras. Современные математические алгоритмы обработки рентгенограмм (индексирования) позволяют выявить пространственные группы и параметры для таких элементарных ячеек, структуры, построенные на основе которых, дают картину отражений (рефлексов) наилучшим образом описывающую исходную дифрактограмму.

С помощью индексирования было определено, что структура всех четырех исходных соединений (KLTO, KNTO, RLTO, RNT0) наилучшим образом может быть описана в рамках пространственной группы $I4/mmm$ (тетрагональная сингония, объемноцентрированная ячейка). Это подтверждает принадлежность слоистого оксида RNT0 к фазам Раддлсдена-Поппера и полностью согласуется с данными для трех других соединений. Полученные структурные параметры приведены в табл. 4.

Таблица 4 Структурные параметры исходных соединений $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Соединение	Рассчитанные структурные параметры, Å (экспер.)	Структурные параметры, Å (таблич.)
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	$c = 29,64$ $a = b = 3,850$	$c = 29,66$ $a = b = 3,86$
$K_2La_2Ti_3O_{10}$	$c = 29,79$ $a = b = 3,860$	$c = 29,82$ $a = b = 3,88$
$Rb_2Nd_2Ti_3O_{10}$	$c = 30,34$ $a = b = 3,885$	—
$Rb_2La_2Ti_3O_{10}$	$c = 30,45$ $a = b = 3,895$	—

Поскольку все представленные соединения являются изоморфными, изменение структурных параметров при смене состава может быть связано только с изменением радиусов, входящих в слоистый перовскит катионов. Так, при переходе от содержащих катионы калия к Rb-содержащим оксидам, наблюдается увеличение параметров решетки на 2.25% вдоль оси перпендикулярной слоям и на 0.9% вдоль перовскитного слоя, что согласуется с размерами этих катионов. Также наблюдается

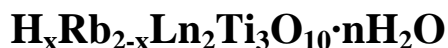
уменьшение структурных параметров a и b при замене лантана на неодим, что объясняется меньшим ионным радиусом Nd по сравнению La.

Аналогично исходным образцам индексирование было проведено для их гидратированных форм. Все они наилучшим образом описываются в тетрагональной пространственной группе $P4/mmm$. В отличие от исходных оксидов, гидратированные фазы обладают примитивной элементарной ячейкой, для которой параметры a и b оказываются очень близки к аналогичным в объёмноцентрированной элементарной ячейке исходного оксида (табл. 4). При этом размер ячейки гидратированных фаз вдоль оси, перпендикулярной перовскитным слоям, оказывается меньше аналогичного параметра для исходных соединений почти в 2 раза. Это объясняется относительным сдвигом перовскитных слоёв на $\frac{1}{2}$ периода вдоль лежащих в плоскости векторов (a, b) , что приводит увеличению симметрии структуры с соответствующим сокращением вдвое числа формульных единиц в ячейке и уменьшением её размера.

Таблица 5 Структура гидратированных фаз

Соединение	c , Å	$a = b$, Å
$Rb_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot nH_2O$ (во влажной атмосфере)	18.63	3.83
$Rb_2La_2Ti_3O_{10} \cdot nH_2O$ (во влажной атмосфере)	18.67	3.85
$K_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot nH_2O$ (в воде)	14.81	3.85
$K_2La_2Ti_3O_{10} \cdot nH_2O$ (в воде)	16.50	3.83

4.4. Стабильность исходных оксидов в водных растворах. Гидратированно-протонированные фазы



Активность ионов водорода является одним из ключевых факторов, влияющих на фотокаталитические процессы, протекающие на поверхности оксидов, в водных растворах. Для большинства оксидных фотокатализаторов наблюдаемые резкие зависимости активности от pH обусловлены в первую очередь эффектами, связанными с адсорбцией протонов и/или гидроксид-ионов на поверхности катализатора. Однако в случае фаз Раддлсдена-Поппера, содержащих межслоевые катионы щелочных металлов, при контакте с водой может также происходить изменение структуры и элементного состава исходных оксидов в силу процессов интеркаляции и ионного обмена. Это накладывает существенные ограничения на задачу поиска оптимальных условий протекания реакции фотоиндуцированного выделения водорода из водно-спиртовых суспензий оксидов $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Как следствие, возникла необходимость исследования устойчивости этих слоистых перовскитов в водной среде в зависимости от кислотности раствора.

4.4.1. Идентификация фаз, полученных протонированием $\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Поскольку по результатам предыдущих работ нашей лаборатории фазовый состав замещённых оксидов KLTO, KNTO и RLTO уже с достаточной точностью установлен, полный эксперимент по характеристике фазовой устойчивости в зависимости от pH был проведён только для RNTO. Этот эксперимент включал приготовление суспензий с содержанием оксида 0.3г/50мл, показатель кислотности которых доводился до требуемого значения по методике, описанной в *разделе 3.2*. Таким образом, были получены образцы протонированного слоистого оксида при значениях pH от 10,5 до 2. Наивысшее значение было обусловлено собственной щелочностью среды, создаваемой при приготовлении суспензии RNTO. Поведение же слоистого оксида в области высокой кислотности исследовалось в отдельном эксперименте. Данные РФА протонированных образцов представлены на рис 18.

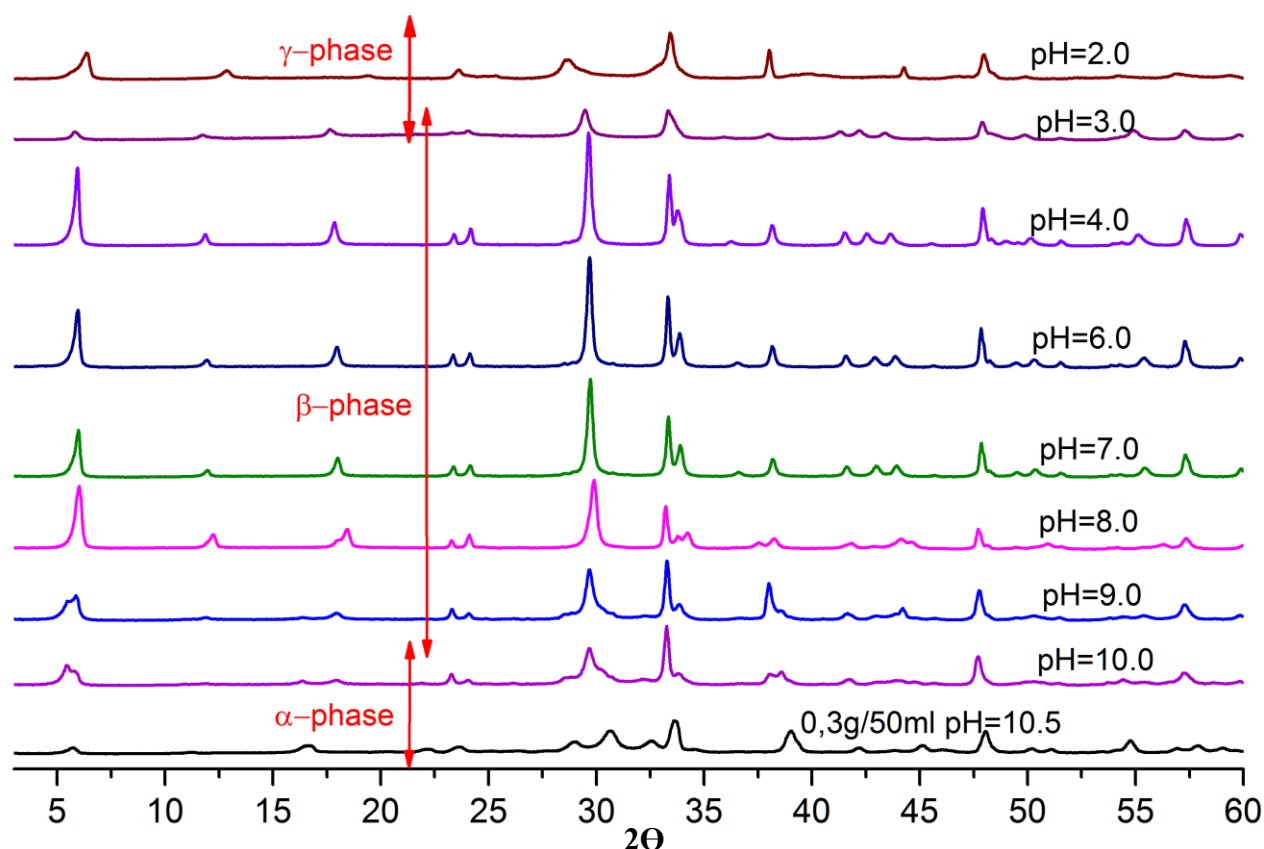


Рисунок 18 РФА образцов RNTO, протонированных при указанных значениях pH

Из приведённых дифрактограмм можно сделать вывод о существовании трёх различных фаз в исследованной области pH. Для удобства эти фазы были обозначены греческими буквами α , β , γ . Предполагаемые интервалы устойчивости замещённых фаз относительно pH суспензии были определены исходя из вида дифрактограмм. Так, при pH=10.5, судя по отсутствию раздвоения пиков в малоугловой области, присутствует одна фаза (α). При увеличении концентрации протонов в суспензии, наблюдается появление «двойниковых» пиков, сдвинутых относительно рефлексов α -фазы в область больших углов, что свидетельствует о появлении фазы, обладающей меньшими межплоскостными расстояниями (β). Для образцов, полученных при дальнейшем повышении кислотности суспензии слоистого оксида, наблюдаются лишь пики, соответствующие β -фазе, устойчивой в широком интервале pH. Лишь при добавлении к диспергированному RNTO более чем 1.5 кратного мольного избытка кислоты, начинается процесс образования γ -фазы, пики которой также сдвинуты вправо по сравнению с предыдущей. Однако даже при выдерживании суспензии в течение 2 часов при pH=2 образования однофазного продукта не происходит, что заметно по наличию выраженного «плеча» у малоугловых пиков соответствующей

дифрактограммы. Это означает, что замещение катионов на протоны протекает заторможено и, следовательно, необходимо было увеличить время протекания реакции.

4.4.2. Выделение чистых замещённых фаз HRNTO и описание их структуры

Для получения чистой γ -фазы и подтверждения устойчивости α и β фаз в водных суспензиях соответствующей кислотности был проведён эксперимент по замещению катионов в равновесных условиях. Для этого приготовленные суспензии RNT0 (0.3г/50мл), содержащие требуемое количество кислоты (0.05М HCl), были подвергнуты перемешиванию в течение 24 часов. Такое время было выбрано, поскольку при более долгом выдерживании суспензий оксидов уже не происходит заметных изменений на дифрактограммах полученных образцов. Объёмы прилитой кислоты, начальные и конечные значения pH приведены в таблице 6.

Таблица 6 Условия синтеза протонированных фаз RNT0

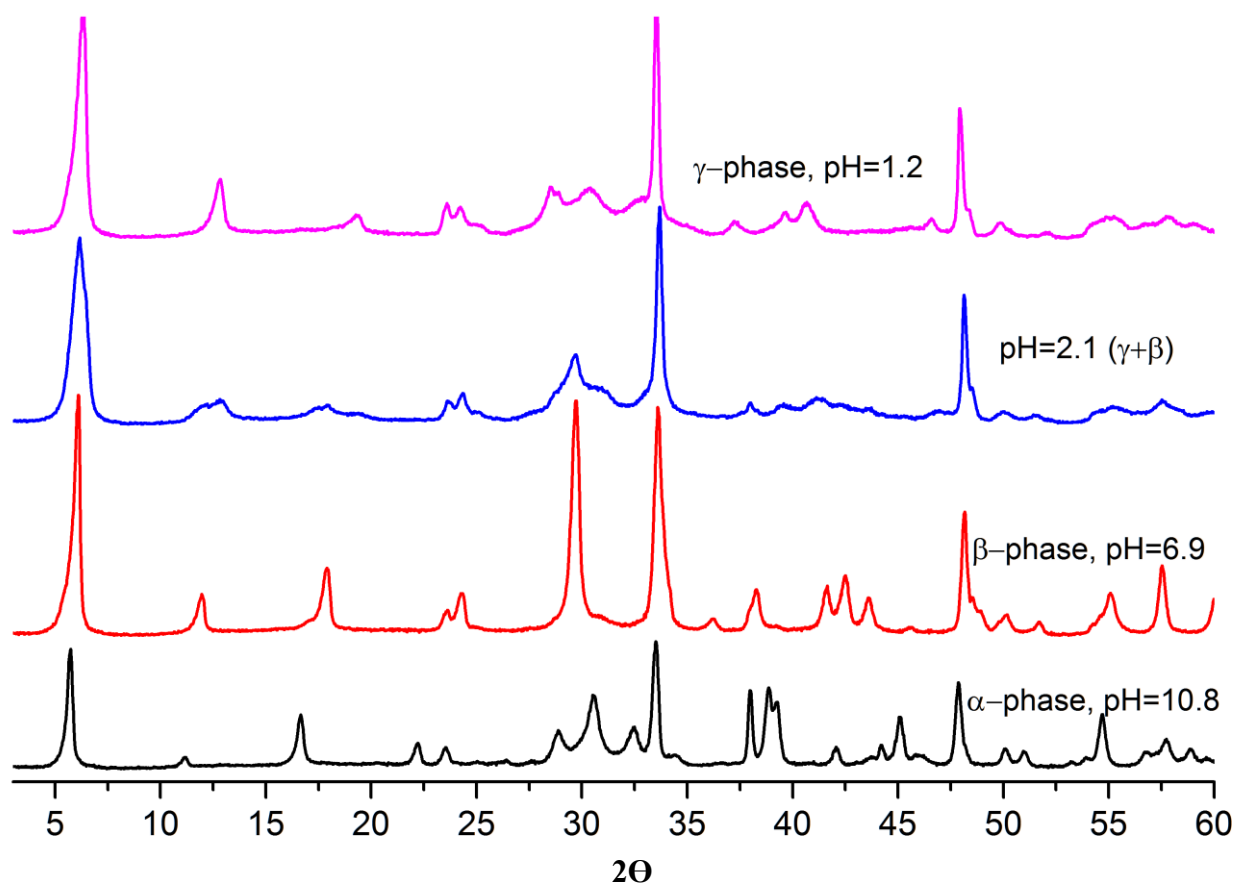
№ опыта	V прилитой кислоты (мл)	n(HCl)/n(RNT0)	pH _{нач}	pH _{кон}
1	0	0	10.6	10.8
2	7.8	1.0	6.5	6.9
3	11.8	1.5	3.7	3.6
4	15.7	2.0	2.1	2.15
5	50 (0.1M)	12.7	1.2	1.2

Следует отметить, что для суспензий образцов, приготовленных без добавления кислоты измеренные значения pH лежали в пределах достаточно широкого интервала (10.5 ÷ 10.9). Эти значения могли немного различаться для образцов из разных партий синтеза, однако явных зависимостей от условий получения обнаружено не было. Однако в целом, при увеличении времени выдерживания суспендированного оксида в воде pH, близкий к 10.8, устанавливался уже через 1 час и в дальнейшем фактически не изменялся. Дифрактограммы, снятые для образцов, синтезированных в этих условиях показывают наличие чистой α -фазы. Поэтому в первом опыте кислота не добавлялась к образцу, чтобы исключить

одновременное образование β -фазы. Относящиеся к ней рефлексы появляются на дифрактограммах уже начиная с $pH=10.4$ (и ниже).

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных протонированием, (рис. 19) позволяет заключить, что добавление эквимольного к оксиду количества HCl приводит к получению β -фазы. При большем количестве кислоты наблюдается сосуществование β и γ замещённых форм. Лишь 24-часовая обработка исходного соединения 0.1М раствором кислоты приводит к формированию чистой полностью замещённой фазы (γ), что подтверждается данными ТГА.

Рисунок 19 Дифрактограммы основных протонированных фаз в чистом виде (при указанных равновесных значениях pH)



По аналогии с исходными оксидами для всех трёх выделенных в чистом виде протонированных фаз было проведено индексирование дифрактограмм. Таким образом были найдены пространственные группы и структурные параметры этих соединений (таблице 7). Полученные результаты явно свидетельствуют о значительных структурных изменениях, протекающих при протонировании исходного оксида. Так, α -фаза описывается в пространственной группе $C222$, т. е. обладает базоцентрированной орторобической элементарной ячейкой (э. я.) с малыми

параметрами $a = b = 3.84 \text{ \AA}$ и много большим параметром $c = 32.52 \text{ \AA}$. Это позволяет судить о вертикальном расположении э. я. относительно перовскитных слоёв. Для двух других фаз ориентация э. я. относительно структуры аналогична. Изменение значений структурных параметров фаз α , β и γ свидетельствует об уменьшении межслоевого расстояния при увеличении степени протонирования.

Таблица 7 Структура протонированных фаз RNT0

фаза	Пространственная группа	$a=b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$
α -RNT0	C222	3.81	32.12
β -RNT0	P4/mmm	3.79	14.85
γ -RNT0	C222	3.79	27.3

Дальнейшие исследования были направлены на установление точного элементного состава этих фаз, для чего использовались методы термогравиметрии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

4.4.3. Термогравиметрический анализ протонированных оксидов

Термогравиметрический анализ был проведён для всех образцов, полученных ионным обменом в течении суток. Разделение этапов массопотери проводилось с помощью построения дифференциальных кривых. Максимумы на кривой ДТГ соответствуют минимальной скорости изменения массы, т. е. определяют температуры, при которых один этап разложения уже завершился, а другой еще не начался. В большинстве случаев таким способом можно с достаточной точностью определить интервалы на кривой ТГ, соответствующие потере интеркалированной воды и разложению протонированного соединения.

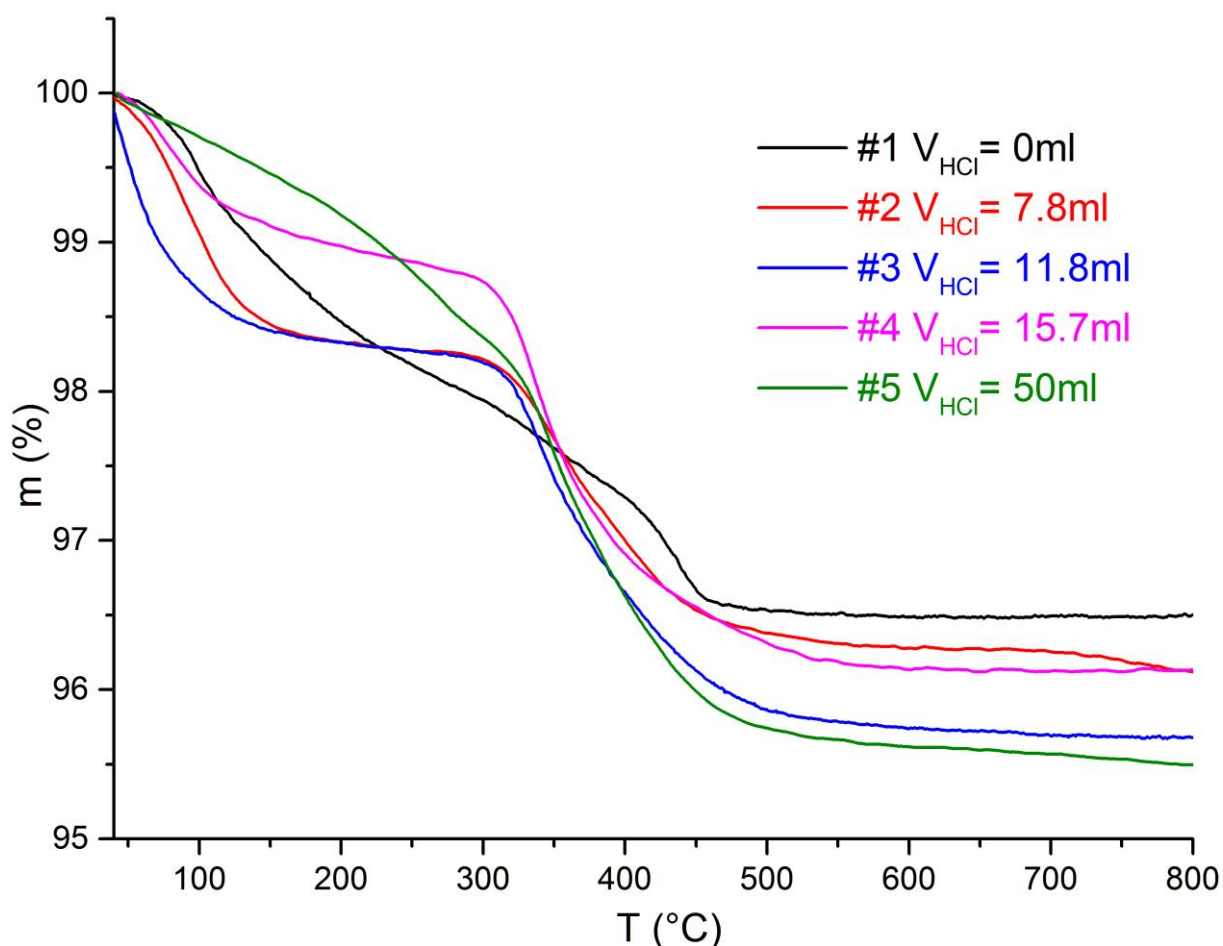


Рисунок 20 Кривые потери массы для образцов RNT0, полученных при добавлении указанных количеств кислоты.

Можно заключить, что для образца, полученного без добавления кислоты (α) наблюдается два этапа потери массы. Первый этап, протекающий от начала нагрева до температур 250-290°C, предположительно соответствует потере оксидом интеркалированной воды. Следующая ступень на кривой ТГ отвечает разложению протонированного соединения, которое в данном случае завершается достаточно резко при 450°C. Кривые массопотери для образцов, полученных взаимодействием с большими количествами кислоты (7.8, 11.8, 15.7 мл) имеют две более отчётливые ступени. При этом первый этап разложения протекает при сравнительно низких температурах (до 150°C), что может быть связано с изменением характера связывания интеркалированной воды в межслоевом пространстве. Это согласуется с данными РФА, свидетельствующими о различном фазовом составе этих образцов (образец №1 - α -фаза, № 2, 3 содержат преимущественно β -фазу). Кривая ТГ образца, полученного промывкой 0.1М кислотой, имеет слабо разделённые этапы потери массы. Улетучивание интеркалированной воды происходит при сравнительно высокой

температуре. Это может быть связано с более сильным взаимодействием межслоевых молекул воды с протонированной внутренней поверхностью оксида.

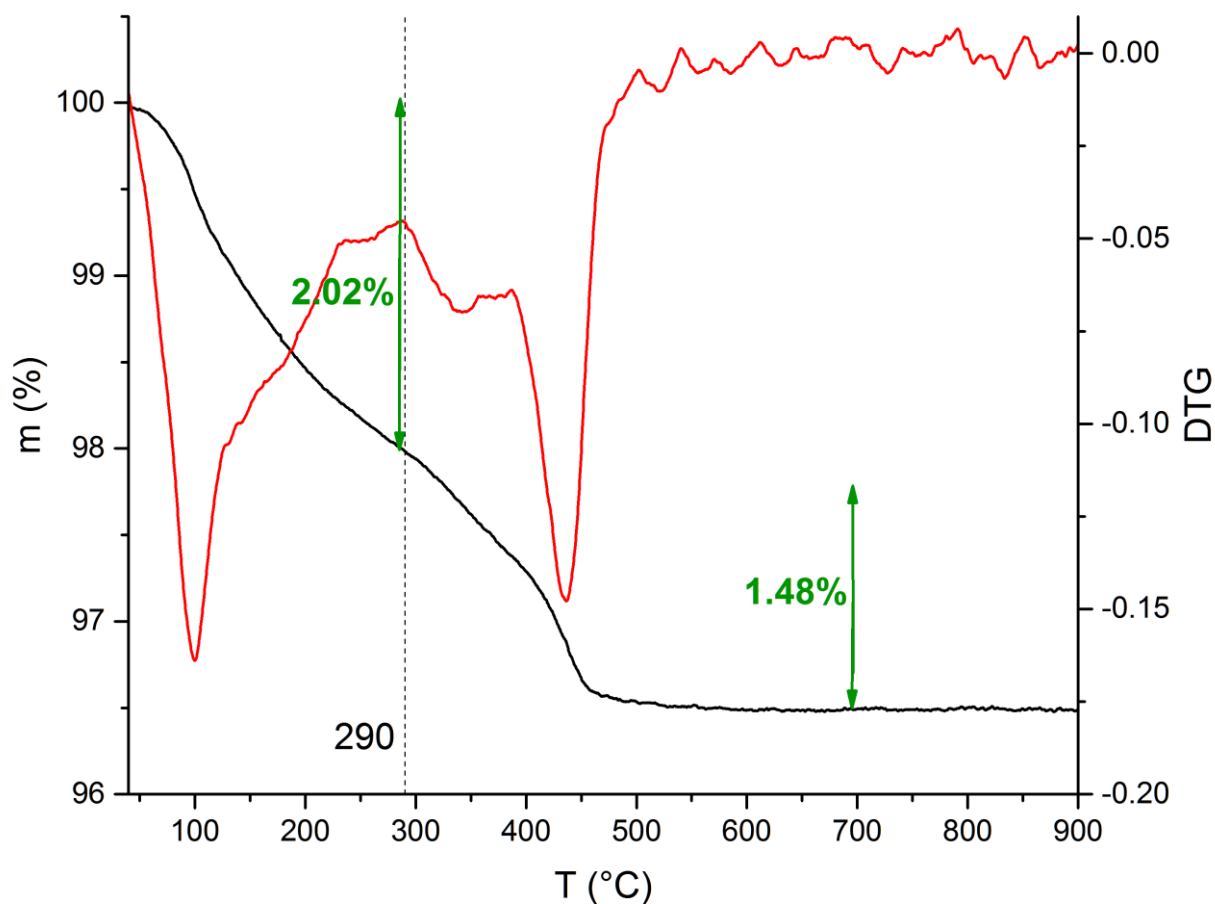
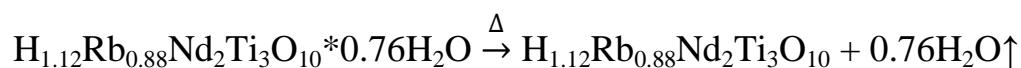


Рисунок 21 ТГ и ДТГ кривые α -фазы RNTiO

Расчёт степени протонирования α -фазы по методике, приведённой в разделе 3.4.2.1, показал, что разложение замещённой формы высвобождает 0.56 молекул воды. Если отнести выделение всей прочей гидратной воды к разложению интеркалированной формы, то число молекул межслоевой воды может быть оценено в 0.76 на формульную единицу оксида.

Таким образом, процесс термического разложения α -фазы можно представить двумя последовательными брутто-реакциями:



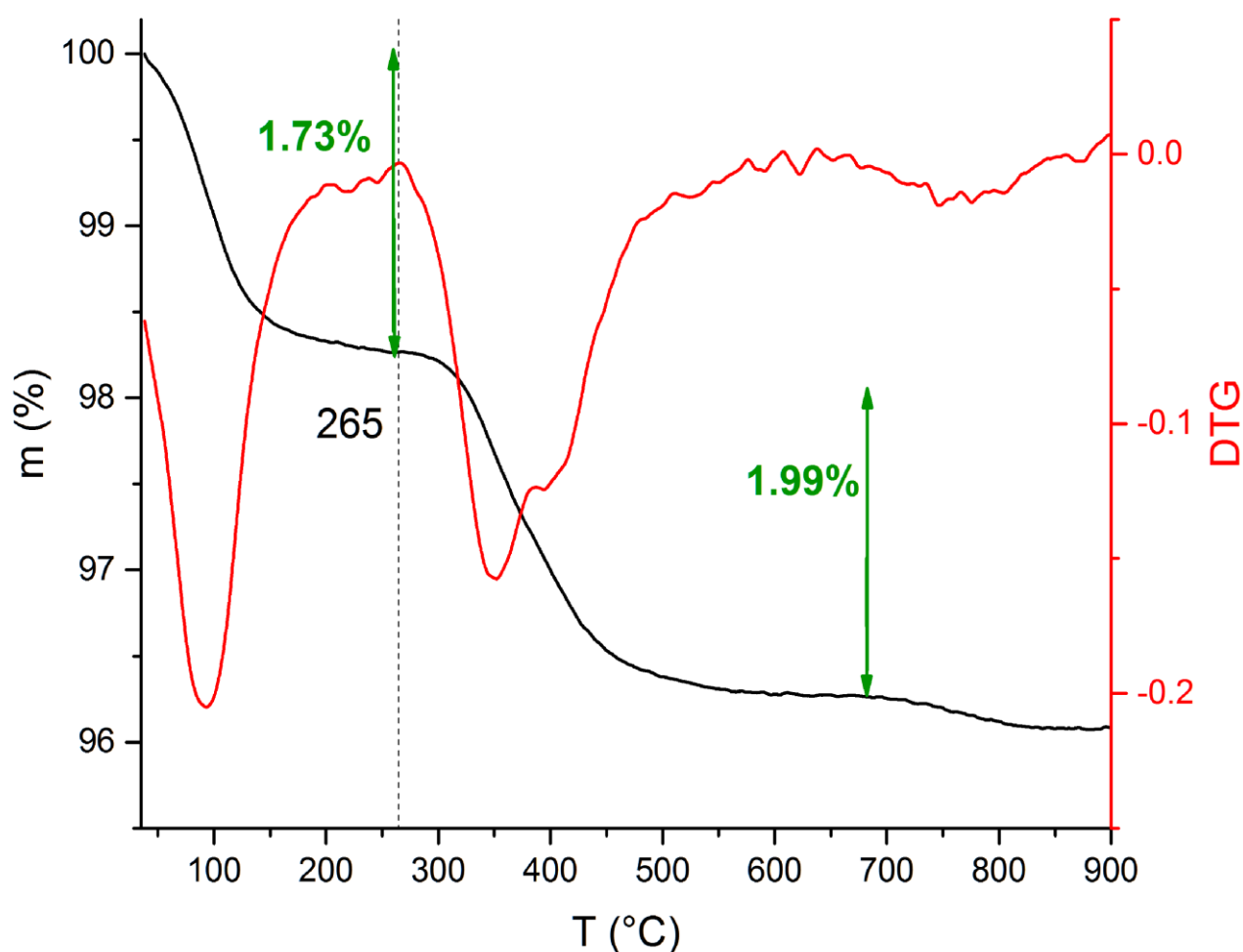
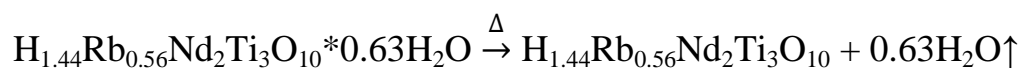


Рисунок 22 ТГ и ДТГ кривые β -RNTiO

В случае β -фазы, рассчитанная степень протонирования составила 72%. То есть практически $\frac{3}{4}$ исходных катионов рубидия оказались замещены на протоны. Число молекул интеркалированной воды составило 0.63 на формульных единицу, что согласуется с меньшим межплоскостным расстоянием для β -фазы по сравнению с α . Двум этапам наблюдаемой потери массы можно приписать следующие брутто-реакции:



При разложении γ -фазы, полученной выдерживанием суспензии слоистого оксида в 0.1М кислоте, количество молекул гидратной воды оказалось равным 0.38 на формульную единицу оксида. Рассчитанная степень протонирования составила 94%. Следовательно, учитывая погрешность метода ТГ, конечная γ -фаза может быть

отождествлена с твёрдой кислотой состава $\text{H}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Процессы, протекающие при термическом разложении, могут быть записаны как:

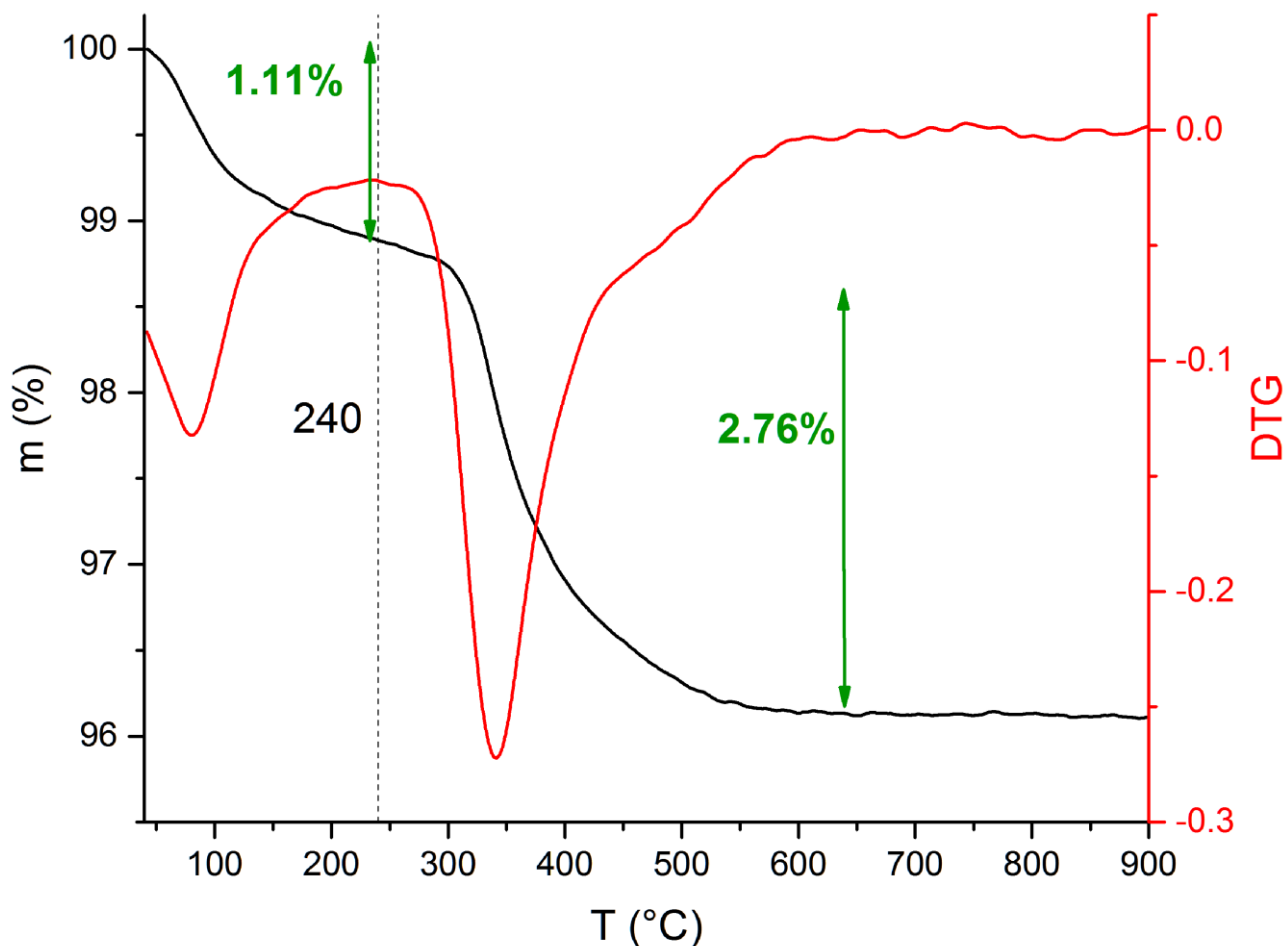
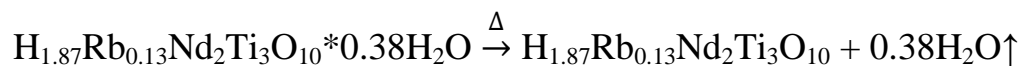


Рисунок 23 ТГ и ДТГ γ -фазы RNTiO

Аналогичным образом равновесные протонированные фазы были выделены для рубидий-лантанового трёхслойного титаната. Рассчитанные данные степеней протонирования и гидратации фаз HRLTO и HRNTiO представлены в общей таблице 8.

Таблица 8 Степени протонирования и гидратации по результатам ТГ

$\text{H}_x\text{Rb}_{2-x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$	степень протонирования ($x/2$)	Число молекул воды на ф. е . (y)
α -RNTiO	0.56	0.76
α -RLTO	0.63	0.77
β -RNTiO	0.72	0.63

β -RLTO	0.76	0.64
γ -RNT0	0.94	0.38
γ -RLTO	0.95	0.42

4.4.4. Уточнение состава методом рентгеновского микроанализа

Термогравиметрия является единственным методом, позволяющим получать одновременно данные о степени замещения и гидратации. Однако существенным недостатком метода является отсутствие строгих критериев разделения соседних или накладывающихся этапов массопотери. Поэтому для более точной оценки степени протонирования полученных образцов был использован метод рентгеновского элементного микроанализа, проведённый одновременно с СЭМ.

По результатам проведённого элементного анализа были рассчитаны брутто-составы образцов (табл. 9). Количества рубидия и неодима на формульную единицу оксида рассчитывались как отношение их мольных долей к умноженной на 3 мольной доли титана в данном образце. «Нормировка» по титану использовалась по причине наименьшей вероятности вымывания этого элемента в кислой среде.

Таблица 9 Брутто-составы образцов и степени замещения, вычисленные на основе данных рентгеновского элементного микроанализа

$H_xRb_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$	Количество элемента на ф. е. оксида			степень замещения (x/2)
	Rb	Nd	Ti	
RNT0 (исходный)	2.01	1.98	3	0
α -RNT0	0.92	2.21	3	0.54
β -RNT0	0.45	2.04	3	0.775
γ -RNT0	0.02	1.91	3	0.99

4.5. Структура и состав основных гидратированно-протонированных фаз

Для сопоставления значений степеней замещения, полученных методом термогравиметрии и рентгеновского элементного микроанализа (РЭМ), и выявления основных закономерностей была построена итоговая таблица 10.

Таблица 10 Параметры решётки, степень замещения $x/2$ и количество интеркалированной воды y в оксидах $H_xRb_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$

метод	параметр	$H_xRb_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$			
		RNTO	α -RNTO	β -RNTO	γ -RNTO
РФА	c , Å	30.34	32.12	14.85	27.3
	$a = b$, Å	3.89	3.81	3.79	3.79
ТГА	$x/2$	0.17	0.56	0.72	0.94
	y	0.54	0.76	0.63	0.38
РЭМ	$x/2$	0.00	0.54	0.77	0.99

Можно заметить, что рассчитанные степени замещения для трёх протонированных фаз (α , β , γ) совпадают для обоих методов с точностью до 0.05, что говорит о корректности проведённого разделения ступеней массопотери на кривых ТГ. Для исходного оксида $Rb_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (RNTO) значения степеней замещения достаточно сильно различаются: по данным ТГ происходит замещение на 17%, а согласно РЭМ изменения состава не происходит. Вероятнее всего, рассчитанная по данным ТГА степень замещения была завышена по причине неправильного разделения ступеней, отвечающих процессам дегидратации и разложения замещённой фазы. Это предположение подтверждается данными РФА для исходных образцов, свидетельствующими о присутствии в смеси лишь исходной и гидратированной фаз. Таким образом, могут быть выделены следующие тенденции:

- С увеличением степени протонирования для фаз наблюдается уменьшение количества (молекул) интеркалированной воды на структурную единицу оксида
- С возрастанием степени гидратации в ряду замещённых фаз параметр ячейки c увеличивается
- Интеркаляция воды в исходные соединения приводит к увеличению структурного параметра c

4.6. Фотокаталитические свойства слоистых оксидов

4.6.1. Фотокаталитическая активность исходных соединений

Сравнительное исследование фотокаталитической способности исходных слоистых оксидов проводилось на основе реакции фотоиндуцированного выделения водорода из водно-этанольного раствора (мольная доля этанола 0.01) в присутствии диспергированного катализатора.

В первой серии экспериментов в качестве фотокатализаторов были протестированы образцы, полученные стандартным керамическим методом (см. разд. 3.1 табл 2) с 40% избытком карбоната рубидия, без очистки от последнего. Наивысшую скорость выделения водорода при облучении показал оксид $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Замена межслоевого катиона рубидия на калий приводит к снижению скорости выделения H_2 примерно на 45% для La-содержащих оксидов и на ~60% для Nd-содержащих. Вероятнее всего, это связано с увеличением расстояния между соседними перовскитными слоями в случае катиона большего диаметра, что облегчает интеркаляцию и последующее фотоокисление молекул воды межслоевом пространстве. Переход от катиона La^{3+} к Nd^{3+} приводит к ещё большему падению фотокаталитической активности. В качестве возможных объяснений можно привести структурные и электронные эффекты. Первые заключаются в большем искажении структуры титан-кислородных октаэдров в случае меньшего по размерам катиона неодима, а вторые объясняются влиянием f-электронов неодима уровни которых лежат вблизи края валентной зоны и могут приводить к нежелательным электронным переходам.

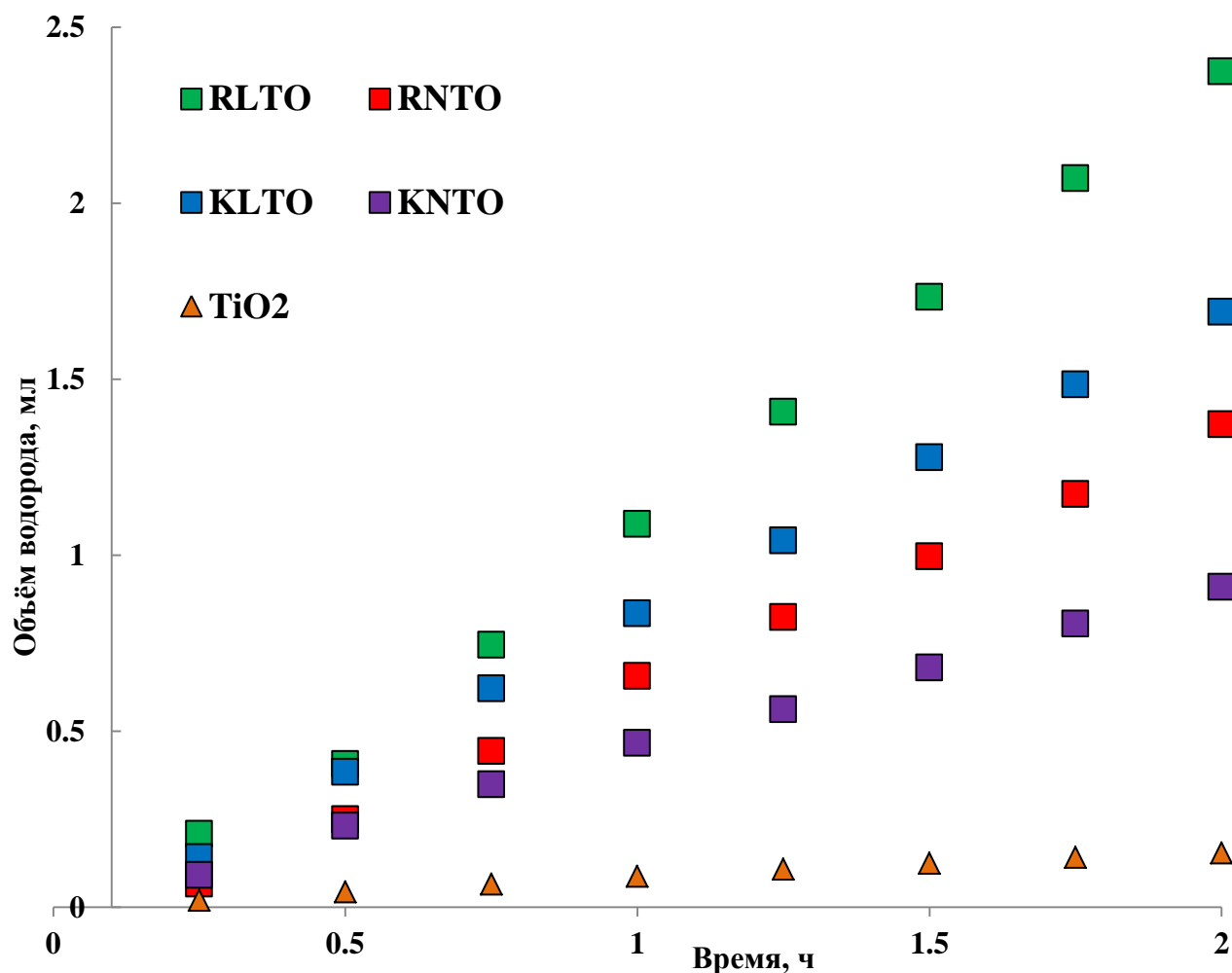


Рисунок 24 Кинетические кривые выделения водорода из суспензий исходных оксидов, полученных по стандартной методике

Другой важной проблемой является влияние избытка карбоната (или продуктов его разложения) в готовом оксиде на его фотокаталитическую активность. Однако отмывка слоистых перовскитов RNT0 и RLTO от карбоната в воде невозможна в силу их быстрого гидролиза (протонирования). Поэтому для этих оксидов, синтезированных по разработанной методике с минимальным избытком карбоната рубидия (1%), была проведена отдельная серия опытов.

Из полученных результатов видно, что оксиды, полученные при 40% (стандартном) избытке Rb_2CO_3 , демонстрируют заметно более высокую скорость генерации водорода. Причём этот эффект не может быть объяснён простым влиянием карбоната (или образованных в ходе его разложения оксидов) на кислотность раствора, поскольку измеренные значения pH для водно-спиртовых суспензий оксидов лежали в достаточно узком интервале (табл 11). Возможной причиной

является участие самого карбоната в цепи фотокаталитических реакций, приводящих к выделению кислорода [51,52]:

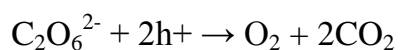
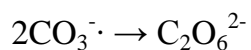


Таблица 11 Фотокаталитическая активность $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (- оксиды, полученные по методике с 1% избытком карбоната рубидия)*

исходный оксид	рН суспензии до опыта	рН суспензии после опыта	скорость выделения водорода (мкл/ч)
$\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	10.9	10.8	1275
$\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}^*$	10.7	10.5	871
$\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	10.8	10.8	742
$\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}^*$	-	10.9	552
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	10.5	10.5	882
$\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	10.4	10.7	460

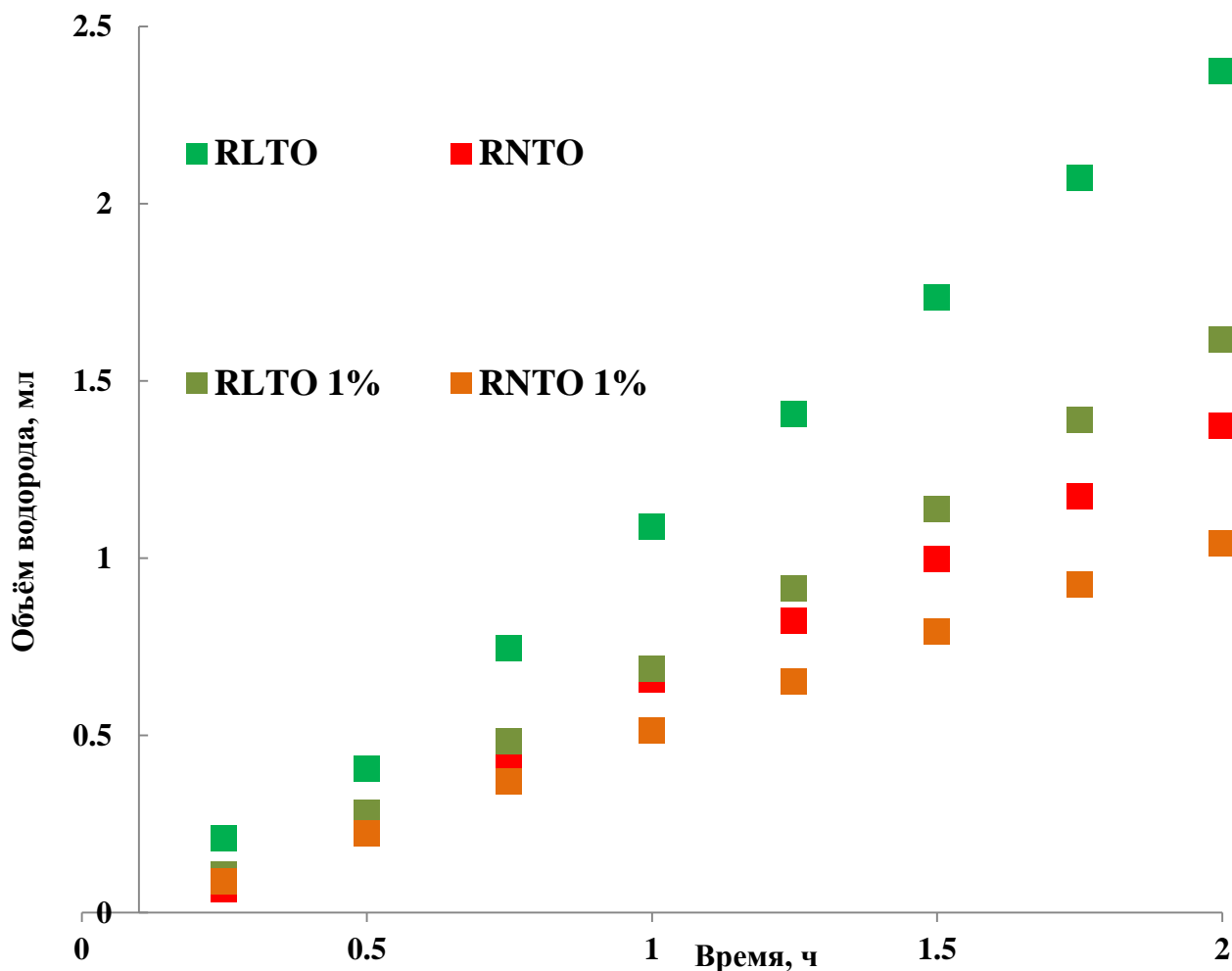


Рисунок 25 Кинетические кривые выделения водорода из суспензий исходных оксидов, полученных по методике с 1% избытком карбоната

4.6.2. Фотокаталитическая активность протонированных слоистых оксидов

Одним из необходимых исследований, при характеристике новых гетерогенных фотокатализаторов, является построение зависимости фотокаталитической активности – pH раствора. Однако для исследуемых слоистых оксидов, в силу склонности к ионному обмену, постановка прямого эксперимента по определению зависимости фотоактивности от кислотности лишена смысла. По нашему предположению, главным фактором, определяющим величину фотокаталитической активности слоистого оксида $H_xRb_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot nH_2O$ при данной кислотности, является его фазовый состав. Для его подтверждения были проведены эксперименты по измерению скорости генерации водорода из суспензий полученных

чистых замещённых фаз слоистых оксидов. Образцы, полученные добавлением кислоты, перед использованием были промыты дистиллированной водой и вновь просушены, чтобы исключить влияние адсорбированных хлорид-ионов на фотокаталитический процесс.

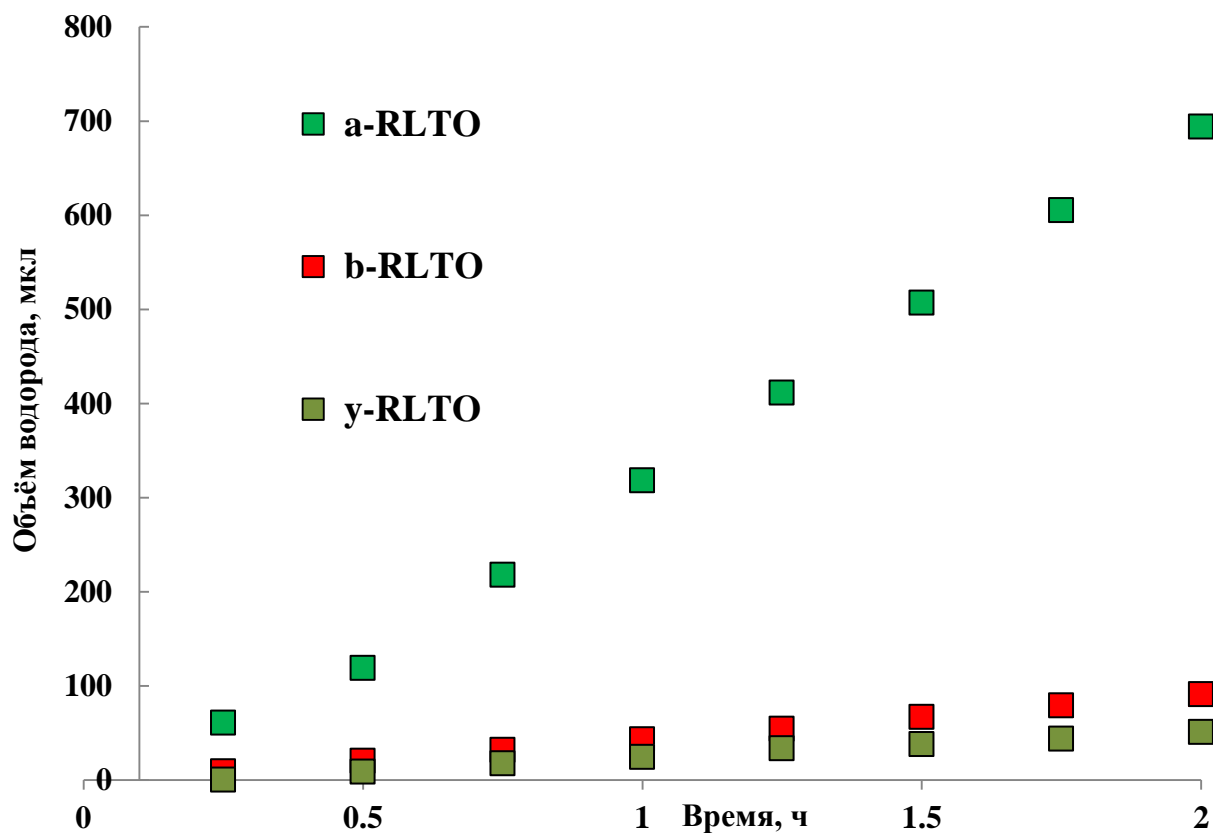


Рисунок 26 Кинетические кривые выделения водорода из суспензий протонированного оксида $Rb_2La_2Ti_3O_{10}$

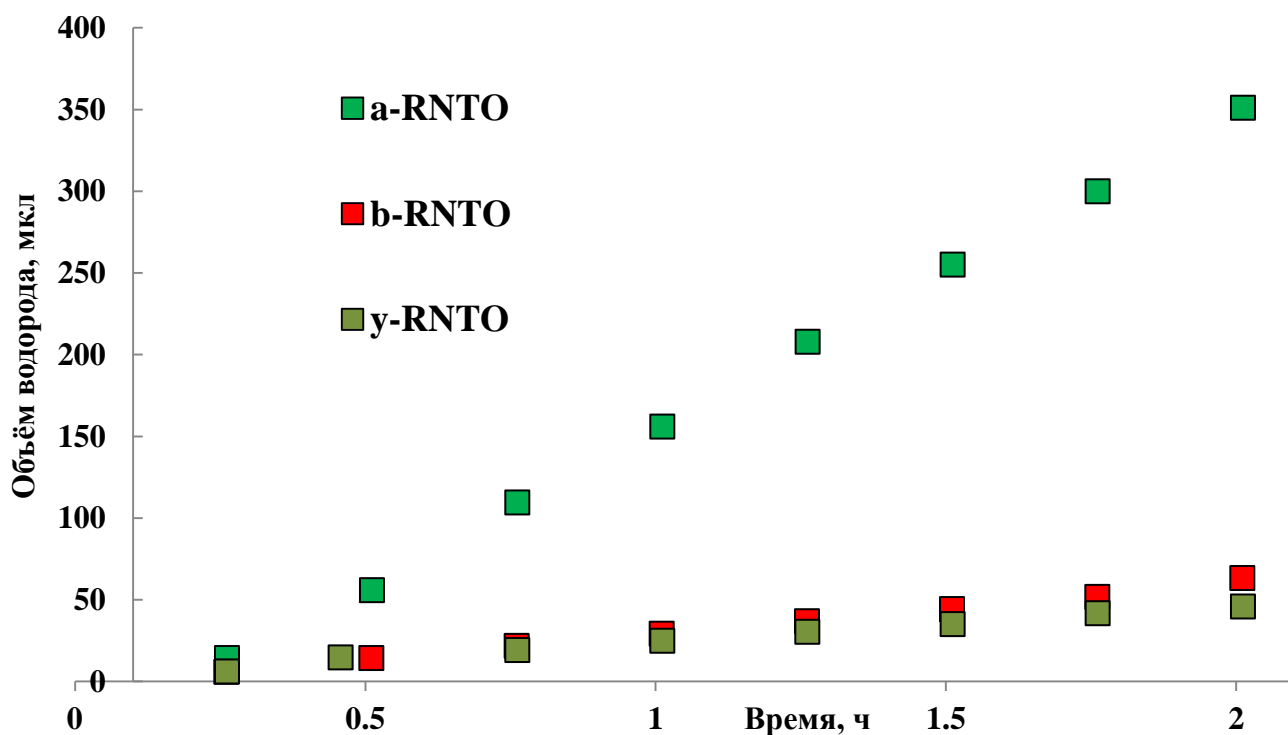


Рисунок 27 Кинетические кривые выделения водорода из суспензий протонированного оксида $Rb_2Nd_2Ti_3O_{10}$

Посредством аппроксимации кинетических кривых линейными функциями были рассчитаны скорости выделения водорода. Также для каждого из образцов проводилось измерение pH суспензии до и после двухчасового облучения (табл. 12).

Таблица 12 Фотокаталитическая активность протонированных форм оксидов RLTO и RNTO

протонированный оксид	pH суспензии до опыта	pH суспензии после опыта	скорость выделения водорода (мл/ч)
α -RLTO	10.5	10.4	371
α -RNTO	10.3	9.9	194
β -RLTO	6.8	-	44
β -RNTO	7.1	7.1	32
γ -RLTO	6.2	6.3	28
γ -RNTO	6.5	6.5	22

Анализ полученных данных позволяет заключить, что для RNTO и RLTO с увеличением степени протонирования и сопряжённым снижением степени гидратации фотокаталитическая активность резко падает. Такое поведение $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ часто объясняют снижением интеркалирующей способности для

замещённых форм этих слоистых оксидов. Такой вывод может показаться странным, на фоне полученных по результатам ТГ данных о степенях гидратации (α -фаза – 0.76; β – 0.63; γ – 0.38), отличающихся для α и β фаз всего на 20%. Однако, вероятнее всего, это обусловлено неточностью предположения о двухстадийном характере разложения гидратированно-протонированных форм. Так, во многих работах [49], посвящённых термической устойчивости замещённых слоистых оксидов, гидратную воду выходящую до 120°C относят к физически сорбированной, а не интеркалированной. Подобное разделение участков массопотери для полученных фаз, делает взаимосвязь интеркалирующей способности и активности существенно более явной (табл. 13).

Таблица 13 Зависимость фотокаталитической активности от интеркалирующей способности оксида

соединение	I этап массопотери (физическая сорбция)	II этап массопотери (интеркаляция)	скорость выделения водорода (мл/ч)
a-RNTO	0.19	0.58	372
b-RNTO	0.47	0.16	44
y-RNTO	0.26	0.12	28

4.6.3. Анализ свойств, влияющих на фотокаталитическую активность

Rb₂Ln₂Ti₃O₁₀

Одним из основных свойств, определяющих активность фотокатализатора, является ширина запрещённой зоны. В данном исследовании её значение было рассчитано из данных спектроскопии диффузного отражения. Вычисление проводилось с помощью построения функции Кубелки-Мунка, с последующей линейной аппроксимацией края фундаментального поглощения (рис. 28).

Таблица 14 Значения ширины запрещённой зоны для слоистых оксидов

Производная фаза	Ширина запрещённой зоны (E_g), эВ	
	RNTO	RLTO
исходный	3.57	3.59
гидратированная	3.62	3.65
α	3.60	3.62
β	3.56	3.60
γ	3.54	3.58

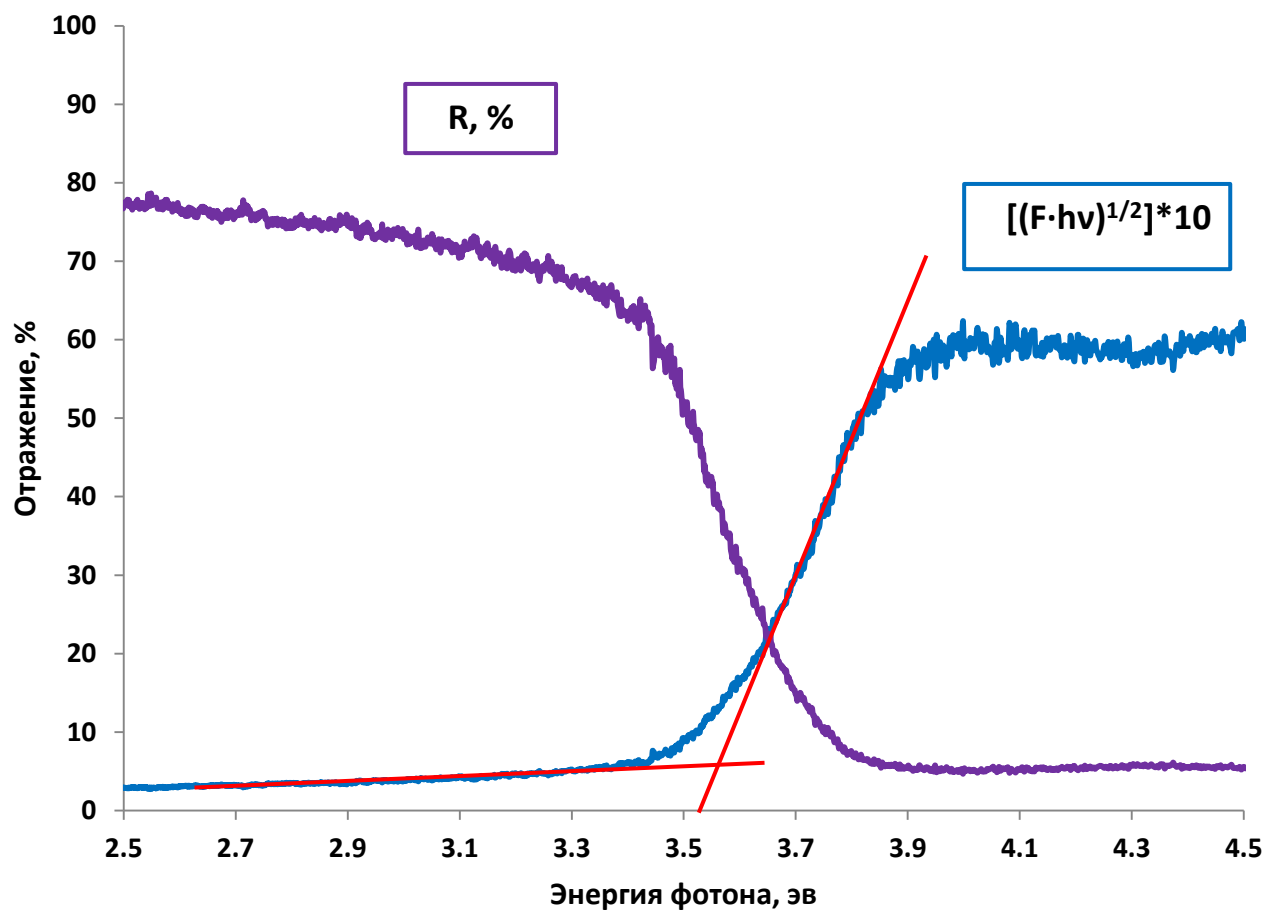


Рисунок 28 Спектр диффузного отражения и график функции Кубелки-Мунка

Найденные значения E_g оказались достаточно близки для исходных слоистых оксидов лантана и неодима и всех их гидратированно-протонированных форм. Все они лежат в области значительно больше 3.0 эВ, а следовательно, без модификации исследуемые соединения могут проявлять фотоактивность лишь под УФ светом. Следует отметить, что в рамках рядов протонированных фаз для каждого из соединений прослеживается слабая зависимость E_g от межплоскостного расстояния, что вполне логично, учитывая усиление орбитального взаимодействия перовскитных слоёв при сближении. Однако найденная корреляция вряд ли способна объяснить изменение фотокаталитической активности, наблюдающееся для фаз $\text{H}_x\text{Rb}_{2-x}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Другим важнейшим фактором каталитической активности является морфология частиц и площадь поверхности. Поэтому образцы исходного оксида RNTO и его замещённых фаз были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии.

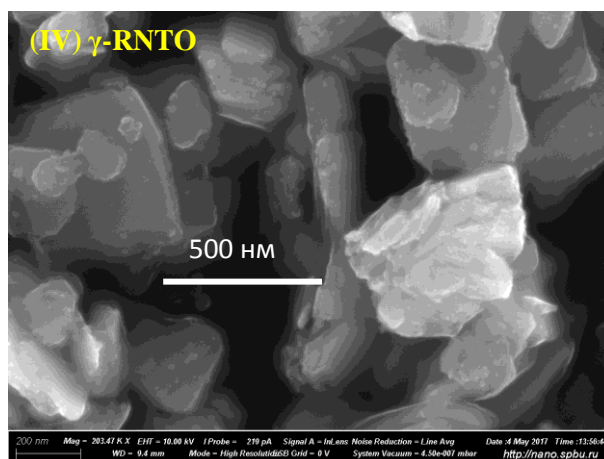
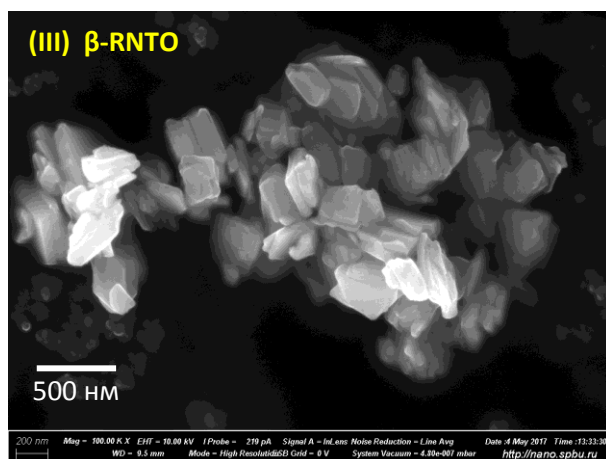
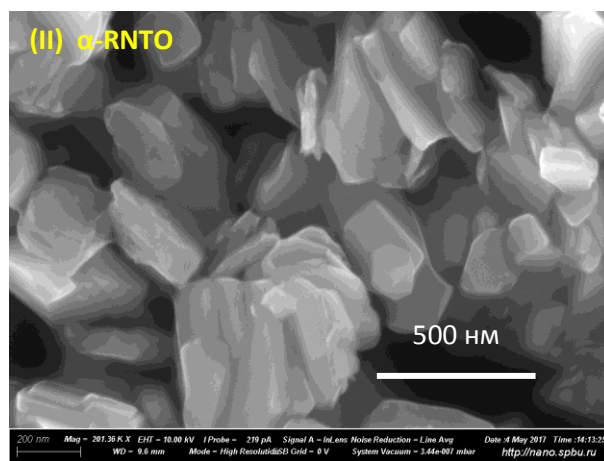
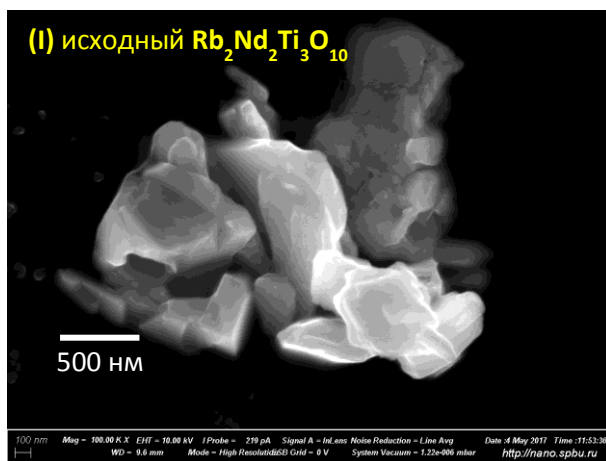


Рисунок 29 (I, II, III, IV) – электронные микрофотографии образцов исходного $Rb_2Ln_2Ti_3O_{10}$ и его протонированных фаз

Анализируя полученные микрофотографии, можно заключить, что все образцы имеют анизотропные частицы пластинчатой морфологии, что согласуется с слоистой структурой соединений. Линейный размер частиц для всех фаз преимущественно находится в пределах 100-300 нм. Толщина пластинок протонированных образцов заметно меньше, чем у исходного, что свидетельствует о частичном протекании процессов расслоения (эксфолиации) при замещении межслоевых катионов рубидия на протоны. Полученные для RNTO данные о морфологии замещённых образцов хорошо согласуются с полученными ранее в нашей лаборатории результатами для RLTO.

4.6.4. Изменение фотокаталитической активности $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в ряду низших алифатических спиртов

Во многих работах по фотокаталитическому выделению водорода из воды в качестве жертвенных агентов используются биоспирты, главным образом этанол и метанол. Причём в большинстве исследований измерение активности проводится лишь для одного спирта. Часто такой подход приводит к трудностям в сопоставлении результатов. Поэтому особый интерес представляло изучение тенденций изменения фотокаталитической активности в ряду низших алифатических спиртов.

Результаты сравнения свойств RLTO и RNTO показали значительное подобие свойств и идентичность проявляемых тенденций. Поэтому для серии экспериментов со спиртами был взят наиболее активный фотокатализатор – $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Суспензия оксида готовилась стандартным образом, мольная доля спирта в растворе составляла 1%.

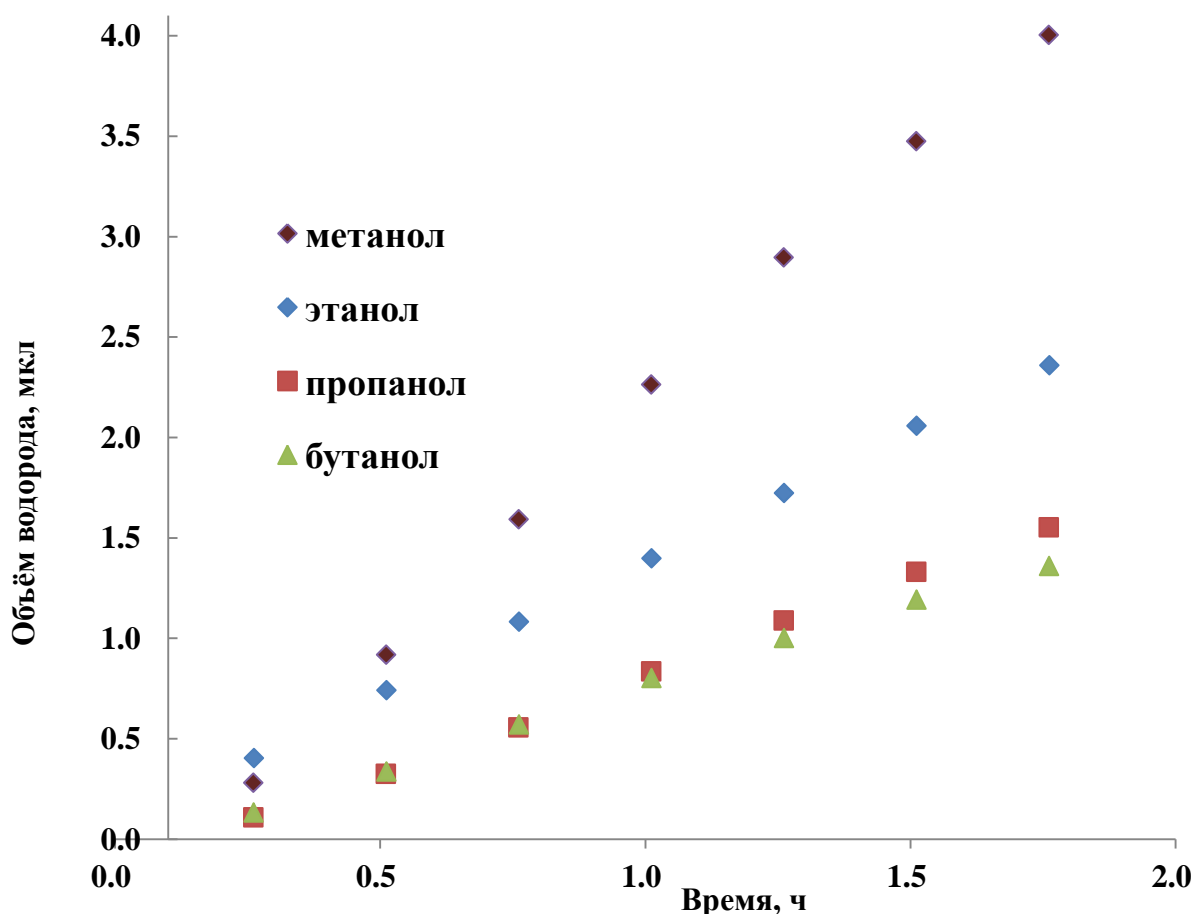


Рисунок 30 Кинетические кривые выделения водорода из суспензий $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ содержащих в качестве жертвенного реагента различные спирты

Таблица 15 Сравнение скорости выделения водорода для разных спиртов

спирт	рН суспензии после опыта	скорость выделения водорода (мкл/ч)
метанол	11.0	2442
этанол	11.1	1284
пропанол	10.88	960
бутанол	10.85	859

Анализ полученных данных выявил резкое уменьшение скорости выделения водорода при переходе от метанола к этанолу. При дальнейшем увеличении длины алифатической цепи спирта скорость реакции продолжает падать, но существенно медленнее. Такая тенденция может быть связана с уменьшением коэффициента диффузии для более массивных молекул. Для метанола, ввиду малого размера молекулы, можно ожидать способности к интеркаляции в межслоевое пространство оксида.

4.7. Выводы

1. Разработана методика твердофазного синтеза нового слоистого оксида $\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$
2. Рассчитаны параметры элементарной ячейки $\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и установлена пространственная группа симметрии. Определена ширина запрещенной зоны оксида, охарактеризована морфология частиц.
3. Установлено, что оксиды $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ подвергаются протонированию в водной среде. Обнаружено, что по мере увеличения кислотности раствора последовательно образуется 3 протонированные фазы состава $\text{H}_x\text{Rb}_{2-x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ с возрастающей степенью замещения x .
4. Определены структурные параметры и элементный состав гидратированно-протонированных фаз $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Найдена обратная зависимость между степенью замещения и количеством интеркалированной воды для протонированных оксидов.
5. Обнаружено, что при обработке $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ влажным воздухом происходит интеркаляция воды в межслоевое пространство оксидов. Определены структурные параметры интеркалированных фаз.
6. Установлено, что фотокаталитическая активность $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ возрастает при замене межслоевого катиона калия на рубидий, а также при замене неодима на лантан.
7. Обнаружено, что увеличение избытка карбоната рубидия, использованного при синтезе, приводит к возрастанию фотокаталитической активности $\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.
8. Выявлена обратная зависимость между фотокаталитической активностью протонированных фаз $\text{H}_x\text{Rb}_{2-x}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и степенью протонирования x .
9. Установлено, что скорость фотоиндуцированного выделения водорода из водно-спиртовых суспензий $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ возрастает в ряду $n\text{-бутанол} < n\text{-пропанол} < \text{этанол} < \text{метанол}$.

Благодарности

Автор благодарит своего научного руководителя Родионова Ивана Алексеевича и коллектив кафедры химической термодинамики и кинетики за помощь в работе.

Работа была выполнена с использованием оборудования научного парка СПбГУ. Автор выражает благодарность ресурсным центрам «Рентгено-дифракционные методы исследования», «МРЦ по направлению «Нанотехнологии»», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Образовательный ресурсный центр по направлению «Химия»».

5. Список литературы

1. Shimura K., Yoshida H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – Т. 4. – №. 7. – С. 2467-2481
2. Shimura K., Yoshida H. Hydrogen Production from Biomass Derivatives over Heterogeneous Photocatalysts // *Biomass for Sustainable Applications*. – 2013. – С. 335-365.
3. Takata T. et al. Photocatalytic decomposition of water on spontaneously hydrated layered perovskites // *Chemistry of Materials*. – 1997. – Т. 9. – №. 5. – С. 1063-1064.
4. Takata T. et al. A highly active photocatalyst for overall water splitting with a hydrated layered perovskite structure // *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*. – 1997. – Т. 106. – №. 1. – С. 45-49.
5. И.А. Родионов, О.И. Силуков, Т.Д. Уткина, М.В. Числов, Ю.П. Соколова, И.А. Зверева Фотокаталитические свойства и гидратация перовскитоподобных слоистых титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K$; $Ln = La, Nd$) // *Журнал общей химии* №7. СПб. 2012. С. 1064-1070
6. Parmon V. N. Photocatalysis as a phenomenon: aspects of terminology // *Catalysis Today*. 1997. V. 39. P. 137-144
7. Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук Введение в гетерогенный фотокатализ // Издательство Санкт-Петербургского университета. 1999
8. Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *nature*. – 1972. – Т. 238. – С. 37-38.
9. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников // Наука. 1983
10. Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии // М.: Химия. 1990.
11. Adler S. B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes // *Chemical reviews*. – 2004. – Т. 104. – №. 10. – С. 4791-4844.
12. Schneider J. et al. (ed.). Photocatalysis: fundamentals and perspectives. – Royal Society of Chemistry, 2016.
13. U. I. Gaya Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids // Springer, Dordrecht. 2014.
14. Scaife D. E. Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy // *Solar Energy*. 1980. V. 25. P. 41-54.
15. Jeong H., Kim T., Kim D., Kim K. Hydrogen production by the photocatalytic overall water splitting on $NiO/Sr_3Ti_2O_7$. Effect of preparation method // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006. V. 31. P. 1142-1146
16. Choy J. H. et al. Exfoliation and restacking route to anatase-layered titanate nanohybrid with enhanced photocatalytic activity // *Chemistry of materials*. – 2002. – Т. 14. – №. 6. – С. 2486-2491.
17. Ansel'm A. I. Introduction to semiconductor theory. – Mir Publishers, 1981.
18. Granger P. et al. Perovskites and related mixed oxides: concepts and applications. – John Wiley & Sons, 2015.

19. F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of perovskite-related layered titanates, niobates and tantalates of the type AnBnO_{3n+2} , $\text{A}'\text{Ak-1BkO}_{3k+1}$ and AmBm-1O_{3m} // Prog. Solid State Chemistry. 2008. V. 36. P. 253-387
20. Dion M., Ganne M., and Tournoux M. Nouvelles familles de phases $\text{MIMII}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ a feuillets 'perovskites' // Materials Research Bulletin. 1981. V. 16. P. 1429-1435
21. Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices. I, II, and III // Arki Kemi. 1949. V. 1. P. 463; 1949. V. 1. P. 499; 1950. V. 2. P. 519
22. Ruddlesden S. N., Popper P. New compounds of the K_2NiF_4 type // Acta Crystallogr. 1957. V.10. P. 538-539
23. S.N. Ruddlesden, P. Popper. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure // Acta Cryst. 1958. V. 11. P. 54
24. I. Zvereva, I. Rodionov In Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance // Nova Science Publishers, New York. 2013. P. 181
25. K. Toda, J. Watanabe, M. Sato. Crystal structure determination of ion-exchangeable layered perovskite compounds, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ // Materials Research Bulletin. 1996. V. 31. P. 1427-1435.
26. K. Toda, Y. Kameo, M. Fujimoto, M. Sato. Crystal Structure and Ionic Conductivity of a Layered Perovskite, $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ // J. Of the Ceram. Soc. Of Japan. 1994. V. 102. P. 737-741.
27. M. Richard, L. Brohan, M. Tournoux. Investigations on Layered Perovskites: $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ // Materials Science Forum. 1994. V. 152-153. P. 245-250. 129
28. M. Richard, L. Brohan, M. Tournoux. Synthesis, Characterization, and Acid Exchange of the Layered Perovskites: $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) // J. of Solid State Chem. 1994. V. 112. P. 345-354.
29. Song-Ho Byeon, Hyo-Jin Nam Neutron Diffraction and FT-Raman Study of IonExchangeable Layered Titanates and Niobates // Chem. Mater. 12. 2000. C. 1771-1778
30. T. Mitsuyama, A. Tsutsumi, T. Hata, K. Ikeue, M. Machida Enhanced photocatalytic water splitting of hydrous $\text{LiCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ prepared by hydrothermal treatment // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2008. V. 81, 401-406
31. Nishimoto S., Matsuda M., Miyake M. Novel protonated and hydrated $n=1$ Ruddlesden–Popper phases, $\text{H}_x\text{Na}_{1-x}\text{LaTiO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, formed by ionexchange/intercalation reaction // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 811
32. J. Gopalakrishnan, V. Bhat. $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{K}$ or Rb ; $\text{Ln} = \text{La}$ or Rare Earth): A New Series of Layered Perovskites Exhibiting Ion Exchange // Inorganic Chemistry. 1987. V. 26. P. 4299-4301
33. J. Gopalakrishnan. Chimie Douce Approaches to the Synthesis of Metastable Oxide Materials // American Chemical Society. 1995. V. 7. P. 1265-1275
34. T.A. Kodenkandath, J.B. Wiley. Synthesis and Structure of a Double-layered Perovskite and its Hydrate, $\text{K}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0, 2$) // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. P. 1737-1742.
35. M. Richard, L. Brohan, M. Tournoux. Synthesis, Characterization, and Acid Exchange of the Layered Perovskites: $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) // J. of Solid State Chem. 1994. V. 112. P. 345-354.

36. Z. Tong, G. Zhang, S. Takagi, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue. Preparation and Characterization of a Transparent Thin Film of the Layered Perovskite, $K_2La_2Ti_3O_{10}$, Intercalated with an Ionic Porphyrin // *Chemistry Letters*. 2005. V. 34. P. 632-633.
37. S. Uma, A. Raju, J. Gopalakrishnan. Bridging the Ruddlesden-Popper and the Dion-Jacobson Series of Layered Perovskites: Synthesis of Layered Oxides, $A_{2-x}La_2Ti_3-xNb_xO_{10}$ ($A = K, Rb$), exhibiting Ion Exchange // *J. Mater. Chem.* 1993. V. 3. P. 709-713
38. Song-Ho Byeon, Hyo-Jin Nam. Neutron Diffraction and FT-Raman Study of Ion-Exchangeable Layered Titanates and Niobates // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 1771-1778
39. Takata T., Tanaka A., Hara M., Kondo J. N., Domen K. Recent progress of photocatalysts for overall water splitting // *Catalysis Today*. 1998. Vol. 44. P. 17-26.
40. Takata T., Shinohara K., Tanaka A., Hara M., Kondo J. N., Domen K. A highly active photocatalyst for overall water splitting with a hydrated layered perovskite structure // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1997. V. 106. P. 45-49.
41. O. W. Cui, L. Liu, L. Feng et al. Preparation of $Pt/K_2La_2Ti_3O_{10}$ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution from methanol water solution // *Science in China Series B Chemistry*. 2006. V. 49. P. 162-168.
42. W. Cui, L. Liu, S. Ma et al. CdS-sensitized $K_2La_2Ti_3O_{10}$ composite: A new photocatalyst for hydrogen evolution under visible light irradiation // *Catalysis Today*. 2013. V. 207. P. 44-49.
43. Y. Tai, J. Chen, C. Yang, B. Wan. Preparation of nano-gold on $K_2La_2Ti_3O_{10}$ for producing hydrogen from photo-catalytic water splitting // *Catalysis Today*. 2004. V. 97. P. 95-101.
44. Boltersdorf J., Maggard P. A. Silver Exchange of Layered Metal Oxides and Their Photocatalytic Activities // *ACS Catalysis*. – 2013. – T. 3. – №. 11. – C. 2547-2555.
45. Wang D. et al. Photophysical and photocatalytic properties of $SrTiO_3$ doped with Cr cations on different sites // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – T. 110. – №. 32. – C. 15824-15830.
46. Y. Yang, Q. Chen, Z. Yin, J. Li Photocatalytic Activity of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ Doped with Cr // *Chinese J. Inorg. Chem.* 2007. V. 23. P. 77
47. Zhang L. L. et al. Rapid synthesis of ultrafine $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy$) series and its photoactivity // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – T. 178. – №. 3. – C. 761-768.
48. M. Richard, L. Brohan, and M. Tournoux. Synthesis, Characterization, and Acid Exchange of the Layered Perovskites $A_2Nd_2Ti_3O_{10}$ ($A = Na, K$) // 1993, vol. 112. P. 345-354.
49. Utkina T. et al. TG and DSC investigation of water intercalation and protonation processes in perovskite-like layered structure of titanate K_2 // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – T. 125. – №. 1. – C. 281-287.
50. Silyukov O. et al. Thermogravimetry study of ion exchange and hydration in layered oxide materials // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2012. – T. 110. – №. 1. – C. 187-192.
51. Arakawa H., Sayama K. Solar hydrogen production: significant effect of Na_2CO_3 addition on water splitting using simple oxide semiconductor photocatalysts // *Catal Surv Jpn.* 2000. V. 4. P. 75-80

52. Sayama, K., Arakawa, H. Effect of Na_2CO_3 addition on photocatalytic decomposition of liquid water over various semiconductor catalysis // J. Photochem. Photobiol. A. 1994. V. 77. P. 243–247.